

**Determinação do teor do ácido desidroabiético
em colónias e seus derivados – relação entre o
teor do ácido desidroabiético e as propriedades
reológicas dos produtos**

Relatório de estágio apresentado para a obtenção do grau de Mestre em
Processos Químicos e Biológicos

Autor

Ana Cristina Agante Rebola

Orientador

Doutor Belmiro Pereira Mota Duarte

Doutor António Manuel Mendes Ferreira

Instituição

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

*“Os problemas significativos que
enfrentamos não podem ser
resolvidos no mesmo nível de
pensamento em que estávamos
quando os criámos.”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador no Departamento de Engenharia Química e Biológica do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Doutor Belmiro Pereira Duarte e ao meu orientador na empresa *United Resins - Produção de Resinas S.A.*, Doutor António Manuel Mendes Ferreira, por se terem disponibilizado para me orientar nesta tese, e por me terem ajudado a superar as dificuldades que foram surgindo no decorrer do trabalho, quer laboratorial, quer de pesquisa.

À empresa *United Resins - Produção de Resinas S.A.*, por me ter acolhido nas suas instalações para a realização deste estágio e aos trabalhadores desta, pelo carinho demonstrado e por me terem tratado como “uma deles”.

Ao Doutor Luís Jorge Assunção Martins, por me ter permitido utilizar o Laboratório de Espectroscopia Molecular de UV-VIS e de Infravermelho (FTIR) para a execução de análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Aos meus amigos, aqueles que sempre me apoiaram ao longo deste percurso, por aturarem as minhas neuras e desesperos, mas principalmente por me darem força para continuar.

Por último, quero agradecer àqueles que estão sempre lá, nos bons e maus momentos, à minha família. Obrigado por todos os conselhos dados e pela força e entusiasmo transmitidos nos “Vá, só falta isso!”, que ajudaram, e muito, nesta etapa tão importante para mim.

RESUMO

A colofónia é o principal produto obtido a partir da destilação da resina do pinheiro, sendo o componente não volátil desta. É considerada um sólido frágil (quebradiço), amorfo, transparente e vítreo. Como é um material renovável, abundante e de elevada reatividade química tem sido incorporada em diversas aplicações, tais como, tintas de impressão, colas e polímeros, tintas, adesivos, produtos alimentares (pastilhas elásticas, rebuçados, revestimentos de fruta), vernizes, borracha sintética, etc.

Nos últimos anos, o aparecimento de oferta de produtos no mercado de tintas de impressão com significativa incorporação de colofónia de *tall-oil* (um subproduto obtido da indústria da pasta de papel a partir do pinheiro), em substituição da colofónia de goma, conduziu a que o preço dos produtos diminuísse consideravelmente.

Partindo do princípio que, a concentração do ácido desidroabiético nas colofónias é determinante na reatividade que estas apresentam, e consequentemente nas propriedades dos seus derivados, procedeu-se a uma caracterização do teor de ácido desidroabiético no derivado fenólico de colofónia obtido a partir de colofónia de goma e de *tall-oil*, o que permitiu avaliar vantagens/desvantagens de cada uma das origens. Assim, com base em produtos criados, em CSTR à escala laboratorial, provenientes de ambas as origens foi possível estudar o desempenho destes na aplicação final.

Os resultados obtidos mostram que as propriedades físicas e as constituições químicas das colofónias dependem da espécie e da origem destas. Mais, os resultados obtidos através do estudo da análise dinâmica da reação de esterificação nos derivados fenólicos de colofónia à custa da evolução da viscosidade, revelaram que a viscosidade aumenta ao longo da *batch* e que esta se relaciona com a distribuição de peso molecular, sendo diretamente proporcionais. Com base neste estudo é possível perceber o impacto do tipo de colofónia usada na reatividade do derivado fenólico de colofónia, estando esta associada ao ácido resínico desidroabiético, tendo-se demonstrado que a colofónia de *tall-oil* possui menor reatividade por ter uma maior fração de ácido desidroabiético. Analisando aplicações de derivados fenólicos de colofónia (pré-tintas de impressão *off-set*) relativamente à aderência, comprova-se que a reatividade da colofónia tem impacto na performance dos derivados e que a origem da colofónia é relevante no custo e, de facto, produtos baseados em colofónia de goma denotam melhor performance.

Palavras-chave: Resina, colofónia, colofónia de goma, colofónia de *tall-oil*, derivado fenólico de colofónia, ácido desidroabiético, GC, GPC.

ABSTRACT

Gum rosin is the main product obtained from the distillation of the exudate of the resin of pine tree, and it is the nonvolatile component. It is considered a fragile solid (brittle), amorphous, transparent and glassy. As it's a renewable and abundant material, with high chemical reactivity it has been incorporated in various applications, such as, printing inks, glues, polymers, paints, adhesives, food products (chewing gum, candies, fruit coatings), varnish, synthetic rubber, etc.

In the last years, the appearance of supply of products in printing inks market with significant incorporation of tall oil rosin (obtained from byproduct of the pine pulp industry), in place of gum rosin, led to a considerably decrease of the products' price.

Assuming that, the concentration of dehydroabietic acid in the rosin is a determining factor in the reactivity that they exhibit, and consequently on the properties of its derivatives, the characterization of dehydroabietic acid content in the phenolic rosin derivatives obtained from gum rosin and tall oil rosin, which enabled to evaluate advantages/disadvantages of each one of the sources. So, based on the products created from both sources, in the CSTR laboratory's scale, it was possible to study the performance of phenolic rosin derivatives on the final application.

The obtained results show that the physical properties and chemical constitution of the rosin depend on the species and its origin. Further, the results obtained by studying of the analyses of the dynamic of the esterification reaction of the phenolic rosin derivatives at the expense of the evolution of viscosity, showed that the viscosity increases throughout the batch and this is related with the molecular weight distribution, being directly proportional. Based on this study it is possible to understand the impact of the type of rosin used in phenolic rosin derivatives reactivity, this being associated with dehydroabietic resin acid content, have been demonstrated that the tall oil rosin possesses less reactivity because it has a larger fraction of dehydroabietic acid. Analyzing the adherence in the applications of phenolic rosin derivatives, shows that the reactivity of rosin has impact in the derivatives' performance and that the origin of the rosin is relevant in cost and, in fact, products based on gum rosin denote better performance.

Key-words: Resin, rosin, gum rosin, tall-oil rosin, phenolic rosin derivatives, dehydroabietic acid, GC, GPC.

Índice

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.	ENQUADRAMENTO DO ESTÁGIO.....	3
1.1.	A fábrica	3
1.1.1.	Volume de negócio	4
1.1.2.	Força de trabalho e organização da empresa	4
1.1.3.	Certificações	5
1.1.4.	Clientes regulares e aplicações	5
1.1.5.	Processo de fabrico	6
1.2.	A evolução do mercado de produção de produtos extraídos de resinas de pinho	7
1.3.	O problema	11
1.4.	O objetivo do estágio	12
1.5.	A organização da tese	12

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.	CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS E COLOFÓNIAS.....	15
2.1.	Caracterização das resinas de pinho.....	15
2.2.	Processos de extração e produção	17
2.2.1.	Transformação da resina.....	19
2.3.	Caracterização das colofónias de goma resínica	19
2.4.	Caracterização da colofónia de <i>tall-oil</i>	24

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS E MÉTODOS DE ANÁLISE

3.	PROCEDIMENTOS E MÉTODOS DE ANÁLISE.....	31
3.1.	Procedimentos usados na análise de colofónia	31
3.2.	Métodos e procedimentos usados no trabalho de estágio.....	32
3.2.1.	Ponto de Turvação	32
3.2.1.1.	Condições experimentais.....	33
3.2.2.	Índice de Etanol.....	33
3.2.2.1.	Condições experimentais.....	33
3.2.3.	Cromatografia Gasosa (GC)	33
3.2.3.1.	Condições experimentais.....	34
3.2.4.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	34
3.2.4.1.	Condições experimentais.....	35
3.2.5.	<i>Tack</i> e <i>Water pick-up</i>	35
3.2.5.1.	Condições experimentais.....	36

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	39
4.1.	Caracterização físico-química de colofónias (matéria-prima)	39
4.2.	Derivados fenólicos de colofónia (acompanhamento da reação química)	45
4.3.	Testes de aplicações de derivados fenólicos de colofónia (aplicações)	68

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

5.	CONCLUSÕES.....	79
5.1.	Sugestões de trabalho futuro	80

CAPÍTULO 6 - BIBLIOGRAFIA

6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
----	----------------------------------	----

CAPÍTULO 7 - ANEXOS

7.	ANEXOS.....	91
----	-------------	----

Índice de Figuras

Figura 1-1 - Marcos evolutivos da empresa United Resins.	4
Figura 1-2 - Processo de fabrico da <i>United Resins</i>	7
Figura 1-3 - Evolução de 1990 a 2006, dos valores de comércio externo de produtos resinosos (adaptado de (Anastácio, et al., 2008)).	9
Figura 1-4 - Preço médio da resina nacional à entrada da fábrica (€/kg) entre 1990 e 2014 (adaptado de (INE, 2015a; Anastácio, et al., 2008; INE, 2015b)).	10
Figura 1-5 - Preço e quantidade da colofónia de goma chinesa (adaptado de (Summit Pinechem, 2015)).	10
Figura 1-6 - Processamento da empresa <i>United Resins</i> na cadeia de produto.	11
Figura 2-1 - Esquema do processamento da resina em Portugal.	18
Figura 2-2 - Estruturas básicas dos ácidos resínicos (adaptado de (Sales, 2007)).	20
Figura 2-3 - Ácidos resínicos, as suas classes e isómeros.	21
Figura 2-4 - Estruturas dos ácidos tipo abiético (adaptado de (Lopes, 2008)).	22
Figura 2-5 - Estruturas dos ácidos tipo pimárico e isopimárico, (adaptado de (Lopes, 2008)).	23
Figura 2-6 - Estruturas de alguns ácidos do tipo labdânico (adaptado de (Lopes, 2008)).	23
Figura 2-7 - Fracionamento do crude <i>tall-oil</i>	25
Figura 2-8 - Produção e procura de colofónia na Europa (adaptado de (La Unión Resinera Española, S.A., 2012)).	27
Figura 4-1 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para as colofónias de goma e para a colofónia de <i>tall-oil</i>	42
Figura 4-2 - Evolução da temperatura ao longo da <i>batch</i> e instantes de amostragem.	46
Figura 4-3 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160 °C do produto composto por 100 % de colofónia de goma e para a colofónia de goma que lhe deu origem.	48
Figura 4-4 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160 °C do produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de <i>tall-oil</i> e para as colofónias de goma que lhe deu origem.	49
Figura 4-5 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160°C do produto composto por 100 % de colofónia de <i>tall-oil</i> e para a colofónia de goma que lhe deu origem.	50
Figura 4-6 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para as amostras dos 160°C dos três produtos em estudo.	51
Figura 4-7 - Resultados obtidos nas análises físico-químicas dos três produtos em estudo. a) viscosidade; b) ponto de turvação; c) índice de acidez; d) índice de etanol.	55
Figura 4-8 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 100 % colofónia de goma.	59
Figura 4-9 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de <i>tall-oil</i>	59
Figura 4-10 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	60
Figura 4-11 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % colofónia de goma.	61
Figura 4-12 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de <i>tall-oil</i>	61
Figura 4-13 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	62
Figura 4-14 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 100 % colofónia de goma.	63
Figura 4-15 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de <i>tall-oil</i>	64
Figura 4-16 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	64

Figura 4-17 - Resultados obtidos para os três produtos em estudo. a) Consumo de colofónia ao longo da reação;	
b) Velocidade de consumo de colofónia ao longo da reação.....	65
Figura 4-18 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras finais dos três produtos.	66
Figura 4-19 - Resultados obtidos pela análise <i>tack</i> e <i>water pick-up</i> de acordo com diferentes programas (ver Anexos). a) <i>Example 1</i> ; b) <i>TKV</i> ; c) <i>TKT</i> ; d) <i>Example 2</i> . As barras verticais correspondem a \pm desvio padrão com o tamanho da amostra igual a 3.	71
Figura 4-20 - Resultados obtidos pela análise <i>tack</i> e <i>water pick-up</i> , de acordo com diferentes programas (ver Anexos), para as pré-tintas dentro das especificações. a) <i>Example 1</i> ; b) <i>TKV</i> ; c) <i>TKT</i> ; d) <i>Example 2</i>	73

Índice de Tabelas

Tabela 2-1 - Fontes de resina de pinheiro: espécies e principais países produtores (adaptado de (Coppen, et al., 1995)).	16
Tabela 2-2 - Composição típica dos ácidos resínicos comuns em colofónias dos Estados Unidos da América (adaptado de (Zinkel, et al., 1989)).	26
Tabela 3-1 - Métodos usados para o controlo das propriedades químicas e físicas.	32
Tabela 4-1 - Amostras de colofónias de diversas origens.....	40
Tabela 4-2 - Valores obtidos pela análise GC para as diversas colofónias.....	41
Tabela 4-3 - Caracterização de amostras de colofónia de goma de diversas origens.	43
Tabela 4-4 - Comparação do índice de acidez calculado por GC e por titulação e comparação da percentagem de ácidos resínicos determinados por GC e com base no índice de acidez.	45
Tabela 4-5 - Designação das amostras recolhidas ao longo da reação química.....	46
Tabela 4-6 - Valores obtidos pela análise por GC para as amostras dos 160 °C dos três produtos em estudo e para as colofónias que lhes deram origem.....	47
Tabela 4-7 - Caracterização das colofónias usadas para a realização dos três produtos em estudo.	51
Tabela 4-8 - Especificações para os derivados fenólicos de colofónia.....	52
Tabela 4-9 - Caracterização do produto de 100% colofónia de goma (E86).	52
Tabela 4-10 - Caracterização do produto de 50% colofónia de goma e 50 % de colofónia de <i>tall-oil</i> (E131).....	53
Tabela 4-11 - Caracterização do produto de 100% colofónia de <i>tall-oil</i> (E121).	53
Tabela 4-12 - Módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e ângulo da fase (δ) obtidos para os três produtos em estudo.	55
Tabela 4-13 - Análise do ponto de amolecimento e do resíduo de crivagem nas amostras finais dos três produtos em estudo.....	57
Tabela 4-14 - Resultados obtidos para o consumo de colofónia e para a velocidade de consumo de colofónia ao longo da reação.....	66
Tabela 4-15 - Valores de M_w , de M_n e de PD obtidos para as amostras dos três produtos em estudo.	67
Tabela 4-16 - Variação relativa do M_w e do M_n das amostras dos três produtos em estudo.	68
Tabela 4-17 - Especificações para as pré-tintas.....	69
Tabela 4-18 - Resultados obtidos para as pré-tintas provenientes dos três produtos em estudo.....	69
Tabela 4-19 - Resultados obtidos para a pré-tinta proveniente do produto formado por 100 % de colofónia de <i>tall-oil</i> , após reformulação.....	72
Tabela 4-20 - Alterações efetuadas na formulação para se obter as especificações.	72
Tabela 4-21 - Variação da aderência das pré-tintas tendo como referência a pré-tinta formada a partir de 100 % de colofónia de <i>tall-oil</i> (E121 b).....	74
Tabela 4-22 - Análise de custos para produtos.	75
Tabela 7-1 - Dados da curva de calibração.....	91
Tabela 7-2 - Programas utilizados na análise <i>tack</i>	91
Tabela 7-3 - Programa utilizado na análise <i>water pick-up</i>	92

Capítulo 1 – Introdução

1. ENQUADRAMENTO DO ESTÁGIO

Neste capítulo apresenta-se de uma forma sumária a linha de operação da fábrica na qual se realizou o estágio. É também caracterizada a unidade industrial e o seu enquadramento económico-financeiro, o qual requer uma sumária apresentação do mercado em que ela se movimenta. Desta análise emerge um conjunto de *driving forces* que estão a modular os produtos, os conceitos e as relações cliente-fornecedor. Este aspeto é igualmente discutido, uma vez que ele foi o indutor do presente estágio, tendo configurado o seu objetivo.

O trabalho aqui reportado enquadra-se na unidade curricular de Dissertação/Estágio/Projeto do Mestrado em Processos Químicos e Biológicos (edição de 2014-15) lecionado pelo Instituto Superior de Engenharia de Coimbra (ISEC). O trabalho de estágio decorreu, maioritariamente, nas instalações da empresa *United Resins - Produção de Resinas S.A.*, mas também nas do ISEC, tendo previamente sido objeto de protocolo entre as duas organizações, no quadro de procedimentos aplicado pelo ISEC.

1.1. A fábrica

A *United Resins - Produção de Resinas S.A. (United Resins)* é uma empresa dedicada à produção de derivados de colofónia para as indústrias de tintas de impressão e de adesivos. Estes assemelham-se a polímeros de elevado peso molecular e podem dividir-se em colofónias fenólicas modificadas, ésteres de colofónia e resinatos. Estas famílias de produtos diferem entre si, na tipologia das reações químicas a que são mais suscetíveis e, por conseguinte, na aplicação final. As colofónias fenólicas modificadas e os resinatos destinam-se sobretudo à indústria de tintas para impressão, enquanto que os ésteres de colofónia têm aplicação na indústria de adesivos não farmacêuticos.

A *United Resins* foi criada em Janeiro de 2008, situando-se no Parque Industrial e Empresarial da Figueira da Foz, e em 2007, ano em que se tomou a decisão de a criar, existiam 5 empresas europeias que produziam colofónias para as indústrias de tintas de impressão e de adesivos. Em Julho de 2008, uma delas, o *Grupo Hexion*, desativou a fábrica em Portugal (ex-NARES). Esta realidade permitiu à *United Resins* recrutar mão-de-obra especializada e com muita experiência, pois a ex-NARES era uma referência e reconhecidamente o maior produtor europeu de derivados de resina para tintas de impressão.

Os principais marcos evolutivos da *United Resins* estão listados na Figura 1-1. Ressalta da análise, o crescimento das vendas ao longo do tempo, bem como o seu alinhamento com o cumprimento das disposições legais em termos ambientais e de controlo de qualidade.

Jan. 2008	•Constituição da sociedade;
Out. 2008	•Instalação do Laboratório de Investigação e Desenvolvimento e recrutamento de pessoal técnico;
Jun. 2009	•Terraplanagem e início da construção da unidade fabril;
Fev. 2010	•Início da homologação pelos clientes de produtos obtidos a nível laboratorial;
Abr. 2010	•Obtenção da Licença Ambiental (LA nº 371/2010);
Set. 2010	•Recrutamento de pessoal para a fábrica e início da produção a título experimental;
Out. 2010	•Entrega do 1º lote industrial (24 tons) com a fábrica ainda em fase de “comissionamento”;
Dez. 2011	•Atingiu 9.000 tons de vendas;
Out. 2013	•Reformulação de produtos com a utilização de diversos tipos de colofónia;
Dez. 2014	•Ultrapassou 13.000 tons de vendas.

Figura 1-1 - Marcos evolutivos da empresa *United Resins*.

1.1.1. Volume de negócio

A *United Resins*, sendo uma empresa industrial, ao analisar o volume de negócios, privilegia a quantidade negociada (ton) ao montante (€), uma vez que os preços oscilam, quer ao nível do preço base das matérias-primas e dos produtos finais, quer mesmo devido à aplicação de diferentes políticas cambiais nas diversas moedas. Logo, uma redução do valor de faturação não significa perda de atividade. Deste modo, e não esquecendo que a *United Resins* iniciou a sua atividade durante uma das maiores crises económico-financeiras mundiais/europeias, a evolução do negócio da *United Resins* evidencia uma gradual e interessante aceitação e consolidação por parte do mercado, a saber:

- 2011 = 9.400 ton (1º ano de presença no mercado);
- 2012 = 11.700 ton;
- 2013 = 9.700 ton (baixa de preços da concorrência);
- 2014 = 13.200 ton.

1.1.2. Força de trabalho e organização da empresa

A *United Resins* é uma sociedade anónima, o que obriga à existência dos seguintes órgãos de gestão: Assembleia Geral de Acionistas, Conselho Fiscal e Conselho de Administração.

Em termos funcionais a empresa conta com 39 colaboradores e a laboração da fábrica é contínua (24 horas todos os dias da semana), encerrando em Agosto e Dezembro para manutenção e

férias do pessoal. A empresa encontra-se organizada em quatro direções, sob as quais operam diversos departamentos:

- Direção Técnica – que engloba investigação e desenvolvimento, engenharia de processos e controlo de qualidade;
- Direção Vendas e Marketing – que envolve contactos com os clientes, vendas e logística para entrega de produtos, orçamento de vendas e plano de negócios;
- Direção Administrativa e Financeira – recursos humanos, contabilidade, tesouraria e relacionamento com as entidades externas (Organismos Oficiais, Bancos, etc.)
- Direção de Operações – que envolve produção, armazenamento de matérias-primas e de produtos acabados, manutenção e análise de investimentos.

Existem ainda os Serviços de Compras, Qualidade, Ambiente e Segurança e Informática, que não dependem diretamente de uma direção, mas que operam em conformidade com as diversas direções. O presente estágio desenvolveu-se em dois laboratórios distintos e situados em edifícios separados:

- Laboratório de Investigação e Desenvolvimento, onde se realizam ensaios de teste de novos produtos e otimização dos existentes, bem como, ensaios de aplicação dos produtos para fortalecimento do diálogo técnico com os clientes.
- Laboratório de Controlo de Qualidade, onde se efetuam análises físicas e químicas das matérias-primas, análises de amostras do produto durante o processo de fabrico e análises finais do produto com emissão de Boletim de Análise a enviar ao cliente.

1.1.3. Certificações

A *United Resins* é uma das primeiras fábricas nacionais a obter licença ambiental válida por 10 anos. Por outro lado, os produtos são previamente sujeitos a aprovação e homologação pelos clientes antes da produção em massa, e os primeiros lotes industriais só seguem depois dos clientes aprovarem as amostras entretanto enviadas. A *United Resins* ainda não se propôs à certificação do sistema de gestão da qualidade, mas na realidade atua em respeito pelas melhores práticas disponíveis, pois os seus colaboradores têm interiorizado tais procedimentos, visto terem-nos absorvido e praticado ao longo de vários anos em empresas certificadas do mesmo ramo de atividade.

1.1.4. Clientes regulares e aplicações

Os produtos são fornecidos a grandes grupos multinacionais, dedicados à produção de tintas de impressão e de adesivos, com fábricas nos vários continentes, nomeadamente:

- *Grupo Henkel* – que opera na área de produção de adesivos;
- *Grupo Sun* – que opera na área da produção de tintas de impressão;

- *Grupo Flint* – que opera na área da produção de tintas de impressão.

1.1.5. Processo de fabrico

O processo de fabrico da *United Resins* inicia-se com a receção de matérias-primas. As matérias-primas sólidas, à exceção da colofónia, são rececionadas em sacos de papel, *big-bags* e em embalagens de cartão que são armazenadas no armazém a elas dedicadas. Por sua vez, as matérias-primas líquidas são rececionadas em depósitos fechados (tanque-cisterna, tambores metálicos e embalagens em plástico) e armazenadas no armazém de matérias-primas líquidas. Já a colofónia é recebida em tambores metálicos e é armazenada ao ar livre, numa zona impermeabilizada. De seguida, é encaminhada para o fundidor onde se realiza a operação de fundição, com recurso a vapor de água (circulando numa serpentina interna), a cerca de 160 °C. Posteriormente, a colofónia fundida é conduzida para o armazém de colofónia líquida e bombada para o interior dos reatores. Para além da colofónia, também são aqui adicionadas as restantes matérias-primas sólidas e líquidas necessárias à formação dos produtos. De referir que, todas as matérias-primas são encaminhadas para tanques de doseamento antes de entrarem nos reatores e nestes ocorrerem, fundamentalmente, reações de adição, polimerização e esterificação.

Os reatores são aquecidos com óleo térmico através de uma serpentina externa em meia-cana soldada no corpo. Os produtos obtidos da reação química são encaminhados através de bombagem para um de dois destinos: i. a tela de arrefecimento (floculador); ii. o depósito de produto líquido. Na tela de arrefecimento o produto é espalhado sobre a superfície sob a forma de uma película muito fina e espessura ajustável, onde arrefece. A tela é arrefecida por jatos de água bombados contra a sua face oposta. Em resultado, o produto chega à extremidade da tela já no estado sólido. De seguida, o produto acabado é transportado para um silo, sendo depois descarregado para *big-bags* (de 500 kg ou 1000 kg) ou para sacos em papel (de 25 kg) e enviado para o cliente através de camiões.

Se o produto proveniente do reator for para o depósito de produto líquido este é embalado em tambores ou descarregado em tanques-cisterna e, posteriormente, enviado para o cliente através de camiões. Se houver necessidade de flocular o produto, este pode ser enviado antes para a tela de arrefecimento.

De salientar que todos os vapores resultantes do processo, provenientes do fundidor, dos reatores, da tela de arrefecimento e, ainda, do depósito de produto líquido são encaminhados para um condensador, onde são de seguida conduzidos para tanques de armazenagem e posteriormente enviados para a Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais.

Do processo de fabrico ainda fazem parte, como equipamentos de suporte, uma caldeira de vapor usado para aquecer o fundidor e para desodorização de resinas nos reatores, uma caldeira de aquecimento do termofluido usado na serpentina externa em meia-cana dos reatores e tubagem para circulação do produto acabado em estado líquido. De referir ainda que o processo

de fabrico é apoiado por um laboratório de controlo de qualidade onde se encontram pessoas especializadas que recolhem amostras do reator ao longo do processo de polimerização. Estas são então analisadas química e fisicamente de forma a concretizar dois objetivos: monitorizar o processo, o que pode implicar ligeiras variações nos *set-points* processuais; estabelecer os parâmetros de qualidade do produto e a sua evolução ao longo do ciclo. O esquema do processo de fabrico da *United Resins* é mostrado na Figura 1-2.

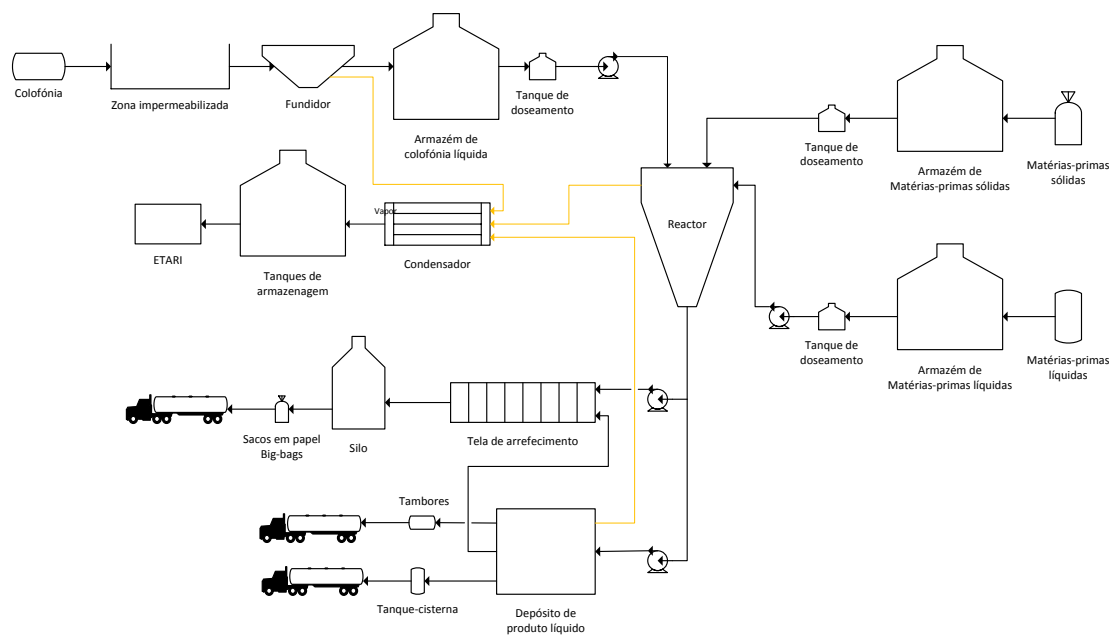


Figura 1-2 - Processo de fabrico da *United Resins*.

1.2. A evolução do mercado de produção de produtos extraídos de resinas de pinho

Ao longo dos tempos muitos foram os países que se dedicaram à indústria da resina, também denominada “gema ou goma de pinheiro”, a qual após processo de destilação, dá origem a colofónia e terebentina. O Brasil é considerado o maior produtor de goma de pinheiro na América do Sul, possuindo áreas consideráveis de pinheiros de várias espécies plantadas (Rosa, 2014). Por sua vez, a República Popular da China tem sido o produtor mundial dominante de goma pinheiro (Coppen, 1995). A Indonésia, apesar de ter produzido durante muitos anos colofónia e terebentina, foi há relativamente pouco tempo que surgiu em força no comércio mundial, ocupando um lugar no pódio.

Portugal tem um historial de longos anos deste sector industrial, tendo a sua primeira fábrica com processo de destilaria, destinada à obtenção de pez (colofónia) e aguarrás (terebentina), aparecido em 1859, na Marinha Grande. Em 1871 já destilava 295 toneladas de resina provenientes da resinagem efetuada em 276.000 árvores.

Portugal é um país com grandes tradições florestais e possui uma flora conífera com predominância da espécie de pinheiro *Pinus pinaster* Aiton, vulgarmente conhecida por pinheiro-bravo e da espécie de pinheiro *Pinus pinea* L., conhecida por pinheiro-manso, sendo estas as espécies objeto de resinagem (Figueiredo, et al., 2014). Esta riqueza nacional movimentou fundamentalmente uma vasta indústria extrativa de colofónia e terebentina, provenientes da destilação por arrastamento de vapor da goma do pinheiro (Nogueira, 1995). Consequentemente, Portugal, com os seus pinhais relativamente pequenos e localizados na costa oeste, teve desde sempre um certo impacto no mercado mundial (Lopes, 2008). As temperaturas amenas de verão, favoráveis ao fluxo de resina, e as grandes áreas de pinheiro existente em Portugal fizeram do país um grande produtor de colofónia, tornando-o responsável pela maior parte do comércio mundial de resina (Coppen, et al., 1995). Este apogeu também se deveu à substituição do sistema francês pela resinagem “à americana” ou resinagem química, em 1950, o que tornou Portugal no segundo maior exportador mundial de resina. Em contrapartida, a partir de 1980, verificou-se uma diminuição e mesmo abandono da atividade de resinagem e quebra de produção de resina (ICNF, 2014; Anastácio, et al., 2008). Nos últimos anos o volume da produção industrial tem diminuído. O aumento dos custos laborais e uma relutância crescente das pessoas para assumir a árdua tarefa de resinagem têm sido as justificações para o declínio da produção em Portugal.

Entre 1978 e 1987 a produção de resina em bruto, em Portugal, era em média de 110.000 toneladas por ano, sendo que em 1987-1989 se produzia cerca de 16.000 toneladas de terebentina e 73.000 de colofónia, localizando-se o país em terceiro lugar na lista dos maiores produtores. À época, o total de produção mundial era de 140.000 toneladas de terebentina e 710.000 de colofónia. Em 1992 a produção decaiu para cerca de 30.000 toneladas de resina em Portugal. Apesar deste decréscimo acentuado, Portugal ainda exporta colofónia, apesar de um valor significativo da produção nacional ser usado internamente. Este decréscimo observou-se devido à perda de quota de mercado (face à concorrência das resinas sintéticas), a alterações a nível da estrutura rural e à diminuição de mão-de-obra, bem como, da área de pinhal sujeita a resinagem por efeito dos incêndios florestais correntes (Coppen, 1995; Rosa, 2014). Para além destes fatores, o facto da China entrar no mercado com preços muito inferiores aos de Portugal também constituiu fonte de desmobilização.

Em 2003 observou-se um ligeiro crescimento na quota de mercado dos produtos resinosos, havendo novamente um decréscimo em 2004. No entanto, em 2006, observou-se um crescimento tanto no valor das importações como no das exportações, o que denota o carácter irregular do mercado, como se pode constatar na Figura 1-3. Este crescimento das exportações tem vindo a aumentar por via de importações de matérias-primas que são transformadas e exportadas já sob a forma de produtos mais elaborados e de maior valor comercial (Anastácio, et al., 2008).

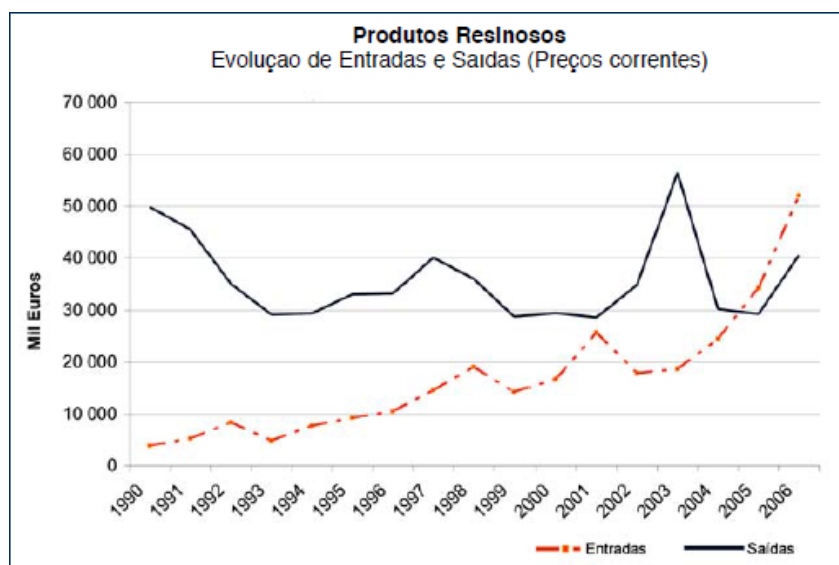


Figura 1-3 - Evolução de 1990 a 2006, dos valores de comércio externo de produtos resinosos (adaptado de (Anastácio, et al., 2008)).

Em 2012, foram extraídas em Portugal cerca de 6.000 toneladas de resina (ICNF, 2014). O tipo de colofónia produzida em Portugal é considerada como sendo umas das colofónias de melhores propriedades físico-químicas. Do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, a exploração da resina de pinheiro em Portugal poderá conduzir a bons resultados dada a sua elevada qualidade, quando comparado com outros produtores mundiais (Rosa, 2014).

No final do século XX, a produção total anual de colofónia era de cerca de 1,2 milhões de toneladas em todo o mundo. Desse total, estimou-se que cerca de 60% eram de colofónia de goma e cerca de 35% eram de colofónia de *tall-oil*, sendo o restante colofónia de madeira. De referir que, a colofónia de madeira é um produto obtido da extração por solvente a derivados de árvores mortas, enquanto que, a colofónia de *tall-oil* corresponde a um subproduto obtido da indústria da pasta de papel (ver secção 2.1. para uma análise mais detalhada destes tipos de colofónia). Relativamente à produção mundial de terebentina, estimou-se que das cerca de 330.000 toneladas provenientes de todas as fontes, cerca de 100.000 toneladas correspondiam à terebentina de goma e a maior parte do restante à terebentina de sulfato (Coppén, et al., 1995).

Nos últimos tempos, países como Portugal, os EUA, a França, a Espanha, o México, a Índia, entre outros, sofreram um declínio na produção. Em contrapartida, em países onde não existia a produção de resina, ou esta era escassa, verificou-se um aumento, especialmente na Indonésia e no Brasil, que passaram a ser produtores importantes (Coppén, 1995).

Analisando os preços médios da resina nacional à entrada da fábrica constata-se que estes variaram de 17 cêntimos por quilo em 1990 para 61 cêntimos por quilo em 2005 (Figura 1-4). Este aumento de preço fez com que a exploração de resina face aos preços praticados à porta da fábrica e aos preços do mercado de importação se tornasse inoportuno. Esta situação verificou-se também nos restantes países da Europa, o que levou a que todos, à exceção de

Portugal, abandonassem a atividade. Atualmente, o preço médio da resina na fábrica ronda 1,17 euro por quilo (Anastácio, et al., 2008).

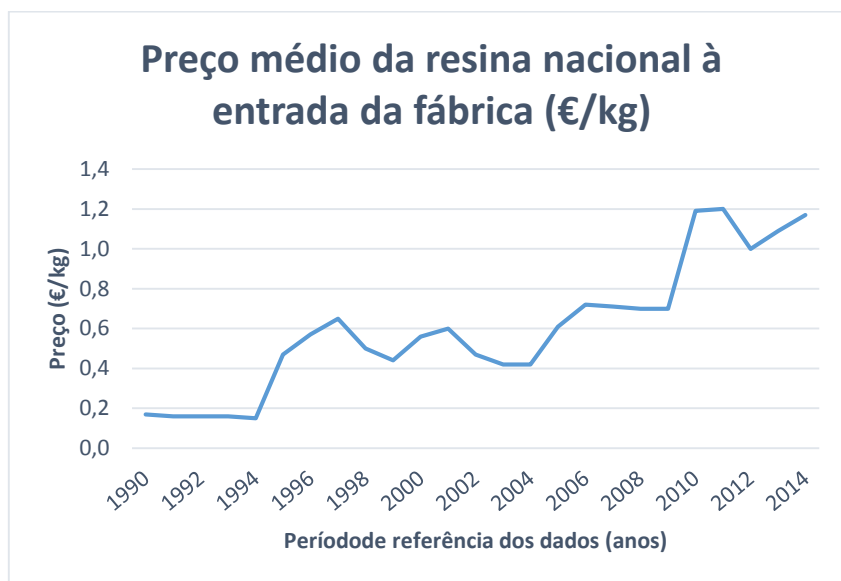


Figura 1-4 - Preço médio da resina nacional à entrada da fábrica (€/kg) entre 1990 e 2014 (adaptado de (INE, 2015a; Anastácio, et al., 2008; INE, 2015b)).

Comparando o preço médio da resina nacional à entrada da fábrica com o preço da colofónia de goma chinesa verifica-se que ocorreram as mesmas oscilações em questão ao preço, como se pode observar na Figura 1-5. Este facto seria esperado, apesar de se estar a comparar o preço da resina com o preço de colofónia (matéria-prima da *United Resins*), uma vez que a China é o maior produtor e portanto influencia diretamente todo o mercado, quer ao nível da matéria-prima, quer consequentemente do produto final.

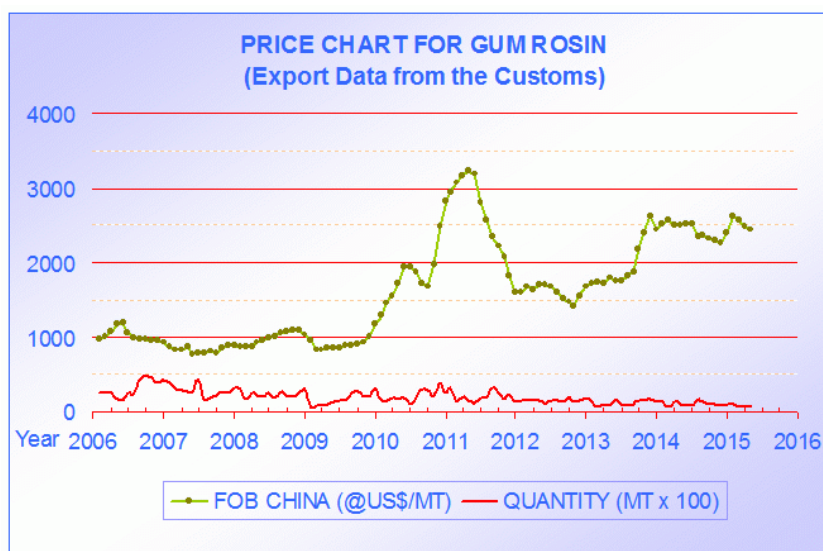


Figura 1-5 - Preço e quantidade da colofónia de goma chinesa (adaptado de (Summit Pinechem, 2015)).

De facto, quando se compara a colofónia de goma com a colofónia de *tall-oil* verifica-se que esta última tem vantagens em termos de custos, uma vez que provém de fábricas de pasta de papel, onde é produzida como um subproduto. Por este motivo, está gradualmente a substituir a colofónia de goma em várias aplicações, no entanto, a *United Resins* vê como vantagem tecnológica continuar a processar derivados provenientes de colofónia de goma e, para isso, pretende aprofundar o conhecimento dos aspetos que constituem e possam vir a constituir mais-valias para os seus clientes decorrentes da utilização desta.

Até este ponto analisou-se sobretudo a dinâmica do mercado referente à matéria-prima da primeira transformação (resina natural). No entanto, também o mercado do produto resultante da primeira transformação (colofónia de goma e de *tall-oil*) tem vindo a evoluir. Esta evolução tem-se refletido igualmente em movimentos do mercado de aplicações da colofónia. Ora, a *United Resins* está no “olho” deste movimento por usar colofónia adquirida no mercado, proveniente da primeira transformação, para produzir derivados de colofónia, que serão integrados no processamento de aplicações. Para um melhor entendimento do enquadramento da *United Resins* no mercado analise-se a Figura 1-6. Ela usa como matéria-prima colofónia proveniente da 1ª transformação, a qual pode ser de goma ou de *tall-oil* e produz um conjunto de derivados de colofónia, aumentando o valor acrescentado. A linha de produção da *United Resins* dedica-se à 2ª transformação, que fundamentalmente decorre da reação da colofónia para obter produtos finais diferenciados. A *United Resins* trabalha maioritariamente com colofónia de goma, contudo, cria produtos onde incorpora colofónia de *tall-oil* na sua composição.

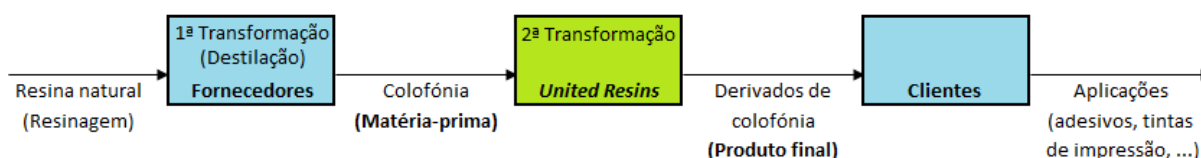


Figura 1-6 - Processamento da empresa *United Resins* na cadeia de produto.

1.3. O problema

O problema que conduziu ao estágio teve como base a dinâmica de mercado ao nível da colofónia. Tem-se assistido, nomeadamente, no mercado de tintas de impressão, a uma oferta de produtos derivados com significativa incorporação da colofónia de *tall-oil*. Este facto leva a que estes novos produtos tenham um preço mais reduzido do que o dos produtos baseados em 100 % de colofónia de goma. Possuindo a colofónia de *tall-oil* maior quantidade de ácido desidroabiético leva à dúvida de se esta, apesar de ser mais barata, se torna compensadora na sua aplicação final (tinta de impressão) e se aspetos relacionados com a reatividade dos derivados e o seu impacto em termos de segurança são fatores que contrabalançam o diferencial de preço.

1.4. O objetivo do estágio

Com base no problema descrito anteriormente, o presente estágio tem como objetivo comparar o teor do ácido desidroabiético em colofónias de duas origens: a que é obtida da destilação de resinas naturais e a que é produzida a partir de *tall-oil* processado a partir dos resíduos da indústria do papel. Uma vez que a concentração do ácido desidroabiético nas colofónias é determinante na reatividade que estas apresentam subsequentemente, e consequentemente nas propriedades dos seus derivados, a caracterização do teor de ácido desidroabiético na colofónia obtido pelas duas vias permitirá avaliar vantagens/desvantagens de cada uma das origens. Conjuntamente com a análise das colofónias relativamente ao teor de ácido desidroabiético, analisar-se-á o seu impacto nas propriedades reológicas dos seus derivados.

1.5. A organização da tese

Este trabalho envolve mais quatro capítulos. No capítulo 2 faz-se uma revisão bibliográfica, caracterizando-se as colofónias, bem como os processos de extração e de produção. No capítulo 3 introduzem-se os procedimentos e métodos de análise usados durante o estágio e que permitem a concretização do objetivo do estágio. No capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5 apresentam-se as conclusões e estabelecem-se oportunidades de continuidade do estudo.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS E COLOFÓNIAS

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sumária dos aspetos cruciais relacionados com a produção industrial de resinas e colofónias. O objetivo é, não tanto exaustivo relativamente ao enquadramento industrial e histórico do uso das colofónias, mas, em vez disso, foca-se nos aspetos que diretamente estão ligados ao problema em estudo, enunciado na secção 1.3.

2.1. Caracterização das resinas de pinho

A indústria de produção da resina de pinheiro adquiriu o nome de “*Naval Stores*”, uma vez que, antigamente, a resina (alcatrão de pinheiro e breu) era utilizada para tapar as juntas dos cascos de barcos de madeira, impermeabilizando-os. A utilização da resina com esta finalidade já é hoje pouco comum, mas o termo “*Naval Stores*” persiste (Zinkel, et al., 1989; Coppen, et al., 1995).

Ao produto obtido da resinagem de pinheiros dá-se o nome de “goma resínica”. Este pode ser obtido através da sangria de pinheiros vivos ou por processos de extração a partir de madeira obtida após o abate. A goma de pinheiro é caracterizada como um material espesso, viscoso e pegajoso. A resina é opaca (sobretudo devido à presença de humidade), apresenta uma cor branca-acinzentada e é vulgar conter alguma sujidade. Por outro lado, não se dissolve em água e é muito inflamável. A resina enquadra-se no grupo de produtos renováveis e naturais, uma vez que não possui nada de artificial. Mais, quando o pinheiro é resinado este produz uma maior quantidade de resina (Agrotec, 2015).

Para se obter uma goma limpa é necessário que esta passe por um processo de malaxagem, que consiste fundamentalmente numa filtração a quente. A limpeza, tal como o nome indica, é necessária para remover todo o material estranho presente na resina, sólido e solúvel, por exemplo, impurezas solúveis em água, agulhas, cascas e insetos (Lopes, 2008; Rosa, 2014).

A goma é separada, através de destilação simples, em duas frações (Zeynep, et al., 2014). A fração mais leve é designada por terebentina (ou aguarrás) e é rica em terpenóides. Por sua vez, a fração de maior peso molecular é denominada de colofónia (breu ou pez) e é constituída essencialmente por ácidos resínicos (Zinkel, et al., 1989). A terebentina é um produto líquido à temperatura ambiente e a colofónia apenas é líquida a temperaturas elevadas, solidificando com o arrefecimento (ICNF, 2014; Rodrigues-Corrêa, et al., 2012).

A maioria das espécies de *Pinus* usada para extração de resina “sangra” quando a madeira do tronco (xilema) é cortada ou ferida, mas só algumas dezenas têm sido aproveitadas comercialmente como fonte de produção de colofónia e terebentina. Nas restantes a baixa produtividade e/ou qualidade da resina torna a exploração economicamente inviável (Coppen, et al., 1995). A exploração industrial da resina de pinheiro está geograficamente bastante

distribuída, estando associada à espécie de pinheiro que domina em cada região do globo, conforme mostra a Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Fontes de resina de pinheiro: espécies e principais países produtores (adaptado de (Coppen, et al., 1995)).

Espécies	País de Produção
<i>Pinus elliottii</i> Engelm.	Brasil, Argentina, África do Sul
<i>Pinus massoniana</i> D. Don.	República Popular da China
<i>Pinus kesiya</i> Royale ex Gordon	República Popular da China
<i>Pinus pinaster</i> Aiton	Portugal
<i>Pinus merkusii</i> Jungh. & Vriese	Indonésia
<i>Pinus roxburghii</i> Sarg.	Índia
<i>Pinus oocarpa</i> Schiede	México, Honduras
<i>Pinus caribaea</i> Morelet	Venezuela
<i>Pinus sylvestris</i> L.	Rússia
<i>Pinus halepensis</i> Miller	Grécia
<i>Pinus radiata</i> D. Don	(Quênia)

Do pinheiro podem obter-se três categorias de produtos não diretamente associados à madeira:

- Goma resínica – corresponde ao exsudado obtido da resinagem das árvores vivas. À indústria que processa este produto dá-se o nome de “*Gum Naval Stores*”.
- Goma de madeira – produto obtido dos troncos, cepas e raízes das árvores mortas através de uma extração por solvente. A indústria que usa este produto designa-se por “*Wood Naval Stores*”.
- *Tall-oil* em bruto – subproduto obtido da indústria da pasta de papel obtida a partir do pinheiro, sendo o mais recentemente explorado das três categorias. À indústria em causa chama-se “*Sulfate Naval Stores*”, uma vez que ele é obtido pela destilação do licor negro originado no cozimento da madeira em processos ao sulfato (ou Kraft) (Sadhra, et al., 1997; Ruy, 2010).

Por sua vez, a resina é usada como matéria-prima no fabrico de vários produtos e derivados, entre eles, está a essência de terebentina (solvente e diluente para tintas e vernizes), vernizes de óleo, lacas, graxas, produtos de limpeza, sabão, perfumes e cremes, incensos, colas, pastilhas elásticas, adesivos, elásticos, aglomerantes e ainda várias aplicações da indústria do papel e medicina (Yang, et al., 2010).

De frisar que, a goma das três categorias referidas anteriormente após destilação, origina terebentina e colofónia das respetivas categorias. A título de exemplo, a goma de madeira origina terebentina de madeira e colofónia de madeira. Em sintonia com esta prática, sempre

que ao longo deste trabalho se referir colofónia de goma pretende-se designar a colofónia proveniente da goma resínica.

2.2. Processos de extração e produção

Nesta secção apresentam-se os passos fundamentais associados à extração da resina de pinheiro e à sua purificação de forma a obter as frações terebentina e colofónia. Este método sofre ligeiras alterações consoante a zona do globo, pelo que se reporta aqui, o processo vulgarmente usado em Portugal.

Note-se que a resina é uma mistura complexa de olefinas mono e sesquiterpénicas (terebentina) e ácidos resínicos diterpénicos (colofónia) que resulta de uma secreção defensiva do pinheiro. Após a lesão, a oleoresina acumula no local da ferida, onde os monoterpenos volatilizam e os ácidos resínicos cristalizam, acabando por polimerizar de forma a selar eficazmente a ferida (Lewinsohn, et al., 1993; Rodrigues, et al., 2008). O *Pinus* é um dos géneros de árvores mais utilizado na resinagem. Pertence à família *Pinaceae* e compreende cerca de 250 espécies. Em Portugal, a resinagem é feita no pinheiro-bravo e no pinheiro manso (ICNF, 2014; Yang, et al., 2010). O método mais comum de extração da resina usado em Portugal baseia-se na remoção de um pedaço de casca da árvore e na aplicação de ácido sulfúrico estimulante. A resina é posteriormente recolhida em vasos cerâmicos, que nas últimas décadas foram parcialmente substituídos por sacos em plástico.

A composição aproximada da resina em bruto, vulgarmente rececionada em unidades industriais é de 70 a 75% de colofónia, 15 a 20% de terebentina e 10 a 15% de detritos e água da chuva. Podem também existir na resina pequenas quantidades de ferro, devido à corrosão dos tambores em ferro galvanizado, usados como recetores da extração, e da utilização de ácido sulfúrico.

Em Portugal, o método primário de limpeza da resina, é uma variação do processo de *Olustee*, consistindo numa destilação. A diferença consiste na utilização de vapor vivo (até 10%) na fase de lavagem da resina, que vulgarmente é feita com água quente, numa etapa posterior (Coppen, et al., 1995; Rosa, 2014).

O processo utilizado em Portugal inicia-se com o transporte da resina para a fábrica em “tambores” metálicos, que são descarregados para um tanque de armazenamento. A resina deposta no tanque é adicionada diretamente num misturador. Este incorpora um agitador, de modo a que o conteúdo, incluindo a terebentina e o ácido oxálico adicionado (se utilizados), possa ser homogeneizado. A resina é nesta etapa aquecida até 85-100 °C por injeção contínua de vapor. Após isso, a mistura quente passa numa grelha metálica para retirar as impurezas sólidas. Esta etapa ocorre noutro tanque, designado por tanque de separação. Posteriormente, uma pasta de terra de diatomáceas é adicionada a partir de outro recipiente (auxiliar de filtração) e, em seguida, a mistura rastreada passa através de um filtro fino. Após esta etapa, a mistura quente filtrada é enviada a um dos vários decantadores, nos quais a fração aquosa se separa

devido à diferença de densidade. Uma carga do misturador é suficiente para encher um decantador, ao contrário do sistema *Olustee* onde um tanque de lavagem tem capacidade para 4 a 7 cargas. Posteriormente, a mistura segue para uma coluna de destilação onde é possível separar a fração volátil (terebentina) da não-volátil (colofónia), a uma temperatura inferior a 180 °C. Quando o produto de cauda (colofónia) contém cerca de 5 % de terebentina é descarregado (Zinkel, et al., 1989). A colofónia é recolhida para vagões e a terebentina é encaminhada para recipientes próprios, após passar sucessivamente no condensador, no separador e no desidratador. O esquema do processo apresentado anteriormente é sistematicamente mostrado na Figura 2-1.

A destilação da resina pode fazer-se em regime contínuo ou em *batch*, sendo que ambos os processos são utilizados em Portugal. As *batches* são normalmente relativamente pequenas, de 0,5 ou 1 ton, e os tempos de destilação são curtos, cerca de 20-30 minutos (Coppen, et al., 1995). As capacidades do misturador e do decantador são cerca de 5 a 7 ton, e geralmente, existem quatro decantadores para proporcionar um fornecimento constante de resina à destilação (Rosa, 2014).

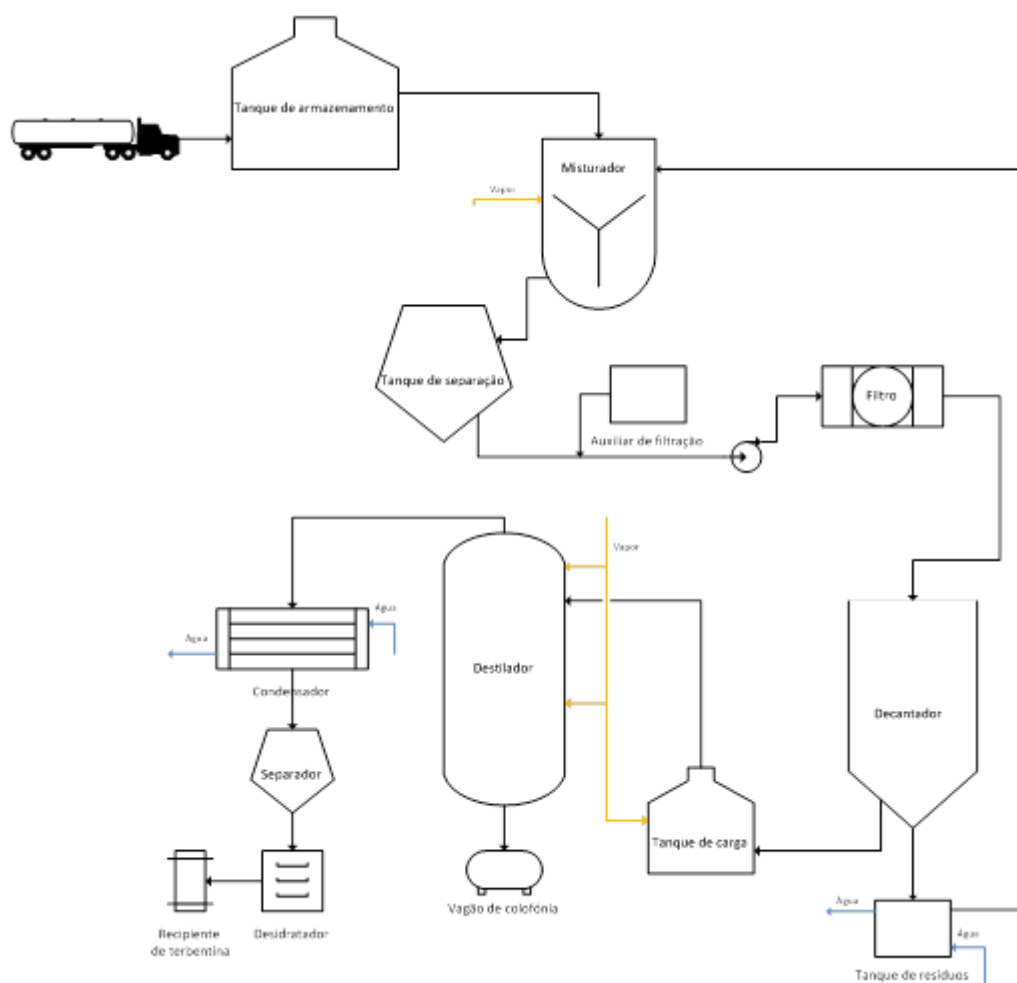


Figura 2-1 - Esquema do processamento da resina em Portugal.

2.2.1. Transformação da resina

A transformação da resina é feita em duas etapas sequenciais, associadas à indústria de primeira transformação e de segunda transformação, respetivamente. A indústria de primeira transformação corresponde ao processo da destilação da resina e produz aguarrás, óleos de pinho, pez louro e pez negro. Estes produtos são, posteriormente, integrados em linhas de produção de produtos derivados ou utilizados diretamente. A aguarrás é aplicada em tintas e drogaria, fragrâncias e em usos domésticos. Por sua vez, os óleos de pinho, o pez louro e o pez negro utilizam-se em vários sectores industriais, desde a cosmética e alimentação até aos revestimentos e isolamentos de cascos de navios.

A indústria da segunda transformação opera em Portugal, essencialmente, com matéria-prima importada e é responsável por parte importante da exportação de produtos resinosos. Os produtos resultantes são integrados noutros produtos mais elaborados e de maior valor acrescentado como, por exemplo, tintas de impressão, colas e polímeros, tintas, adesivos, etc. (Anastácio, et al., 2008; ICNF, 2014).

De referir, que o presente trabalho enquadra um problema associado à operação de uma unidade dentro da indústria de segunda transformação, uma vez que consiste na análise de derivados fenólicos de colofónia. Para esta caracterização foram utilizados os métodos analíticos apresentados no Capítulo 3. Os derivados fenólicos de colofónia são obtidos a partir de diversas reações: reação de condensação fenol-formaldeído, que forma um resol que reage com a colofónia; reação de modificação com ácido fumárico, ou anidrido maleico, através de uma reação de ciclo adição (tipo *Diels-Alder*). Posteriormente, a mistura destes compostos é esterificada por reação com poliálcoois.

2.3. Caracterização das colofónias de goma resínica

A colofónia, também conhecida como breu, é o material resinoso não volátil presente na resina de pinheiro e é o principal produto obtido a partir da sua destilação (Zinkel, et al., 1989; Lopes, 2008). É considerada um sólido frágil (quebradiço), amorfo, transparente e vítreo. É, também, insolúvel em água mas solúvel em muitos solventes orgânicos. Uma das principais características da colofónia é a sua cor, que varia de amarelo pálido até castanho-escuro, sendo os tons mais claros aqueles a que se atribui melhor qualidade. Naturalmente, existem outras características físico-químicas que influenciam a qualidade da colofónia e que são dependentes da espécie de origem (Coppen, et al., 1995).

A colofónia é caracterizada com base na sua fonte, enquadrando-se nas três categorias referidas na secção 2.1. A colofónia de pinheiro é um material renovável, abundante e complexo, composto principalmente por ácidos resínicos de elevada reatividade química e biocompatibilidade, sobretudo devido à reatividade do grupo carboxilo e às ligações duplas (Rosa, 2014). Normalmente, é considerada uma mistura complexa de compostos orgânicos e a

sua composição pode variar de acordo com a espécie que lhe deu origem e o método de destilação usado (Kappelmeier, 1959).

A composição química da colofónia é complexa, com cerca de 70 a 90 % de ácidos resínicos, ácidos diterpénicos monocarboxílicos, com a fórmula molecular $C_{20}H_{30}O_2$, uma pequena fração de compostos neutros (ésteres, aldeídos e álcoois) e de outros componentes, por exemplo, ácidos gordos na colofónia de *tall-oil*. Os ácidos resínicos incluem os ácidos não voláteis terpénicos (Rodrigues-Corrêa, et al., 2012). Entre os ácidos resínicos, 90 % são isómeros do ácido abiético (Rosa, 2014; Sadhra, et al., 1997). As colofónias de madeira e de goma, por exemplo, têm, geralmente, cerca de 90 % de ácidos resínicos e 10 % de compostos neutros. A colofónia de *tall-oil* pode conter 1 a 3 % de ácidos gordos e 5 a 10 % de compostos neutros, sendo a restante fração formada por ácidos resínicos (Kappelmeier, 1959). O teor dos componentes neutros pode variar de cerca de 5 a 15 % ou mais e apresenta, vulgarmente, cerca de 2 % de compostos voláteis (Zinkel, et al., 1989; Ruy, 2010).

Mais, a colofónia é utilizada numa vasta gama de produtos em ambas as suas formas, não modificada e quimicamente modificada (Sadhra, et al., 1997), sendo que a maioria da colofónia é utilizada na forma quimicamente modificada. As suas características químicas permitem que seja convertida num grande número de derivados com várias aplicações. Os derivados da colofónia incluem sais, resinas hidrogenadas, desproporcionadas e polimerizadas, entre outros. O seu uso mais importante é a fabricação de adesivos, agentes de colagem de papel, tintas de impressão, vernizes, tintas, soldas e vários revestimentos de superfície, materiais isolantes para a indústria eletrónica, borracha sintética, pastilhas elásticas, sabões e detergentes (Coppen, et al., 1995; Anastácio, et al., 2008; Brito, 2002). Os ácidos resínicos são ácidos diterpénicos monocarboxílicos com estrutura tricíclica. Com poucas exceções os ácidos resínicos pertencem a quatro classes, estando a sua estrutura básica representada na Figura 2-2 (Lopes, 2008; Ruy, 2010):

- Ácido abiético;
- Ácido pimárico;
- Ácido isopimárico;
- Ácido labdânico.

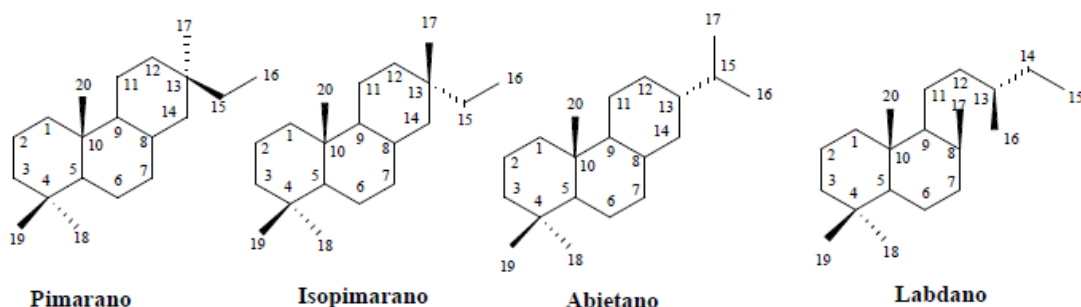


Figura 2-2 - Estruturas básicas dos ácidos resínicos (adaptado de (Sales, 2007)).

As classes enumeradas anteriormente são constituídas por diversos isômeros, como se pode observar na Figura 2-3. Contudo, os ácidos resínicos encontrados nas resinas são geralmente do tipo abiético e pimárico. As colofônias que exibem elevadas composições de ácido do tipo abiético são preferidas para a produção de diversos derivados de colofônia (Zinkel, et al., 1989), fundamentalmente devido à maior reatividade deste ácido.

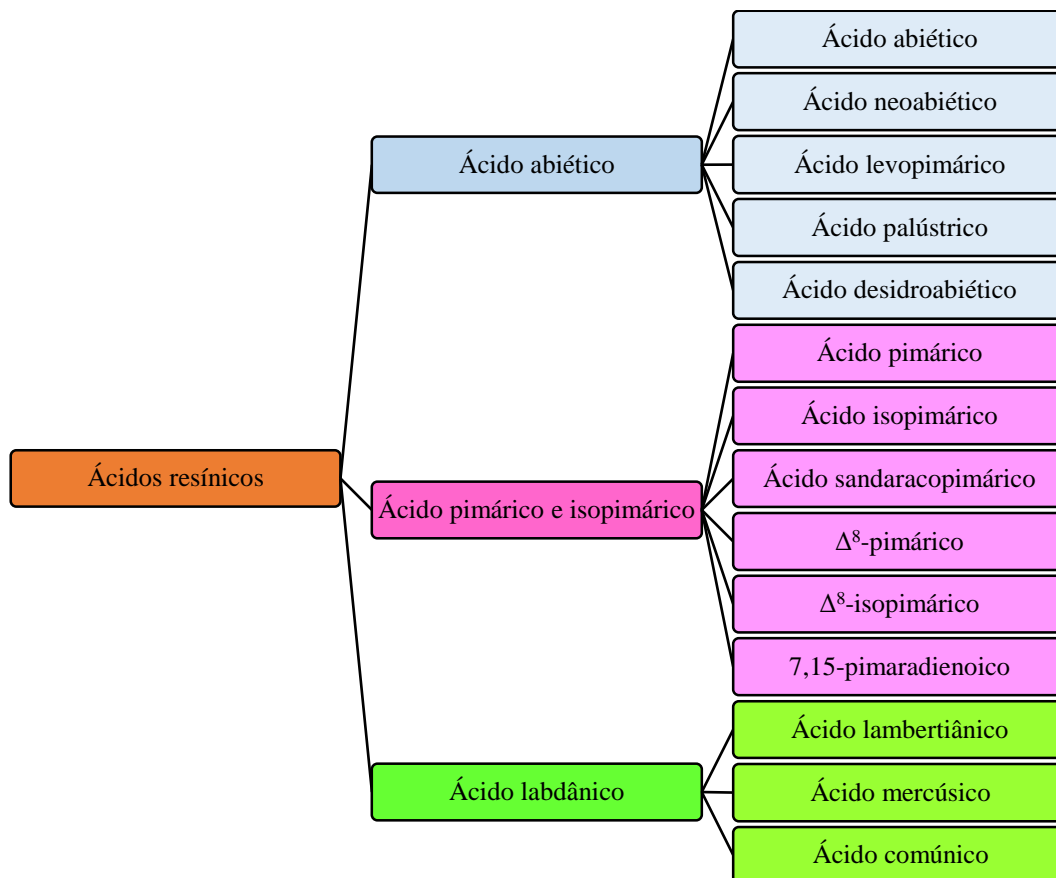


Figura 2-3 - Ácidos resínicos, as suas classes e isômeros.

Os ácidos resínicos possuem na sua estrutura dois centros quimicamente reativos, as ligações duplas e o grupo carboxilo (Kappelmeier, 1959), o que faz deles espécies bastante interessantes e passíveis de usar em diferentes tipologias de reação, como sejam a hidrogenação, a desidrogenação/dismutação, adições de *Diels-Alder*, a polimerização, a esterificação e a formação de sais (Zinkel, et al., 1989).

Os ácidos resínicos podem, por sua vez, ser subdivididos em dois tipos principais, os do tipo abiético, os quais têm ligações duplas conjugadas, e os do tipo pimárico, que envolvem ligações duplas não conjugadas (Sadhra, et al., 1997). Apesar de todos os tipos de resina possuírem os mesmos ácidos resínicos, as suas proporções dependem de vários fatores, entre eles a espécie de pinheiro de origem, o processo de extração, etc. (Rosa, 2014). As colofônias de madeira, goma e *tall-oil*, com um grau de cor semelhante, contêm, geralmente, a mesma razão de ácidos resínicos, sendo a composição da fração destes aproximadamente a mesma em todas as três (Kappelmeier, 1959).

Os ácidos do tipo abiético, também designados por ácidos abietadienóicos, dividem-se em cinco tipos: ácido abiético, ácido levopimárico, ácido palústrico, ácido neoabiético e ácido desidroabiético. Os quatro primeiros diferem entre si apenas na localização das duas ligações duplas conjugadas. Todas as ligações duplas são endocíclicas nestes compostos, exceto no ácido neoabiético em que uma delas é exocíclica. O ácido desidroabiético diferencia-se dos restantes pelo facto de possuir três ligações duplas deslocalizadas, formando um anel aromático. Os ácidos tipo abiético encontram-se esquematicamente representados na Figura 2-4 (Zinkel, et al., 1989; Ruy, 2010).

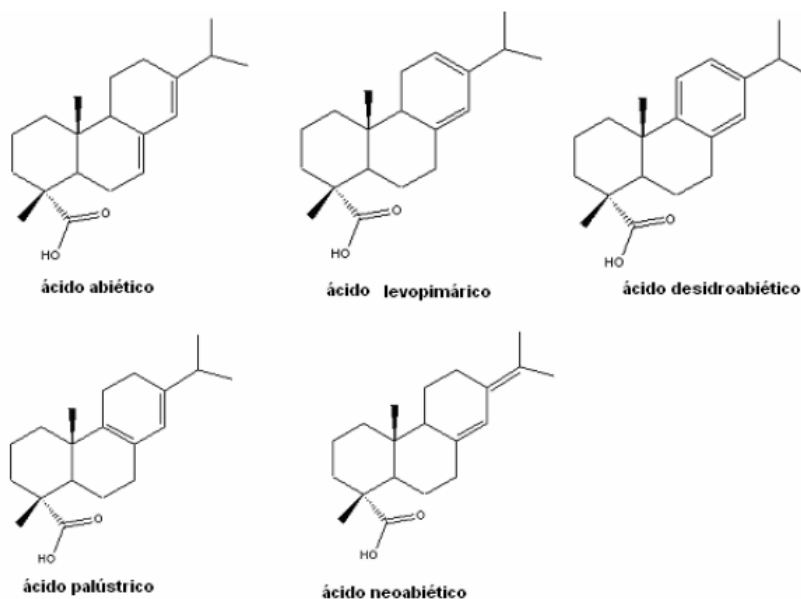


Figura 2-4 - Estruturas dos ácidos tipo abiético (adaptado de (Lopes, 2008)).

Qualquer dos ácidos do tipo abiético pode ser formado por isomerização térmica do ácido abiético ou por tratamento com ácidos minerais diluídos. Acima de 175 °C o ácido abiético desproporciona, principalmente pela formação dos ácidos desidroabiético, tetrahydroabiético e dihydroabiético. Por outro lado, os ácidos resínicos do tipo abiético oxidam quando expostos ao ar e à luz em resultado da reação com o oxigénio (Rosa, 2014).

Da classe dos ácidos pimárico e isopimárico fazem parte o ácido pimárico, isopimárico, sandaracopimárico, Δ^8 -pimárico, Δ^8 -isopimárico e o 7,15-pimaradienoico (Figura 2-5). Os ácidos pimárico e isopimárico diferem entre si por serem epiméricos no C13, ou seja, neste átomo de carbono possuem grupos α - e β -metilo, respetivamente. Os ácidos isopimárico e sandaracopimárico diferem entre si apenas numa ligação dupla (Lopes, 2008; Ruy, 2010).

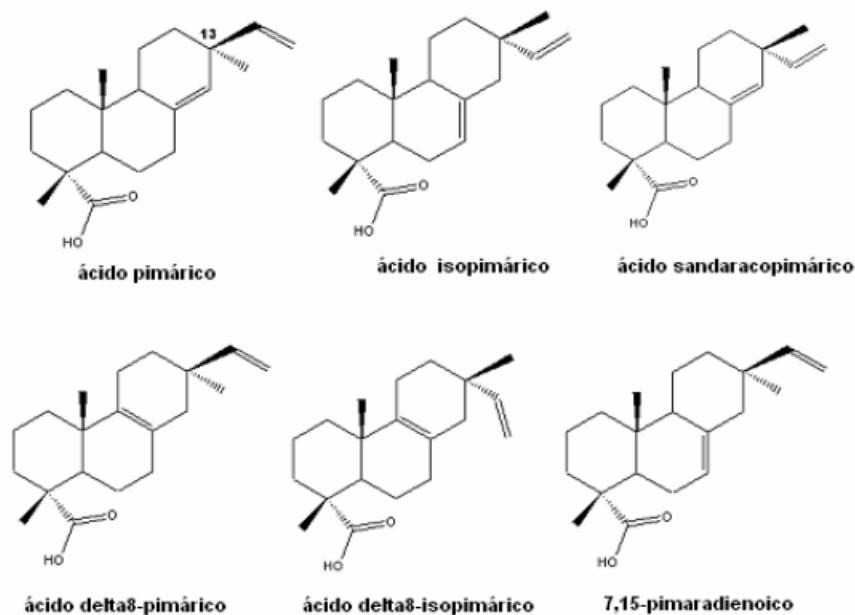


Figura 2-5 - Estruturas dos ácidos tipo pimárico e isopimárico, (adaptado de (Lopes, 2008)).

À classe dos ácidos do tipo labdânico pertencem, principalmente, os ácidos lambertiânico, mercúsico e comúnico (Figura 2-6). Embora o ácido comúnico se encontre apenas na oleorresina de alguns pinheiros pode ser considerado um ácido resínico comum. Por outro lado, o ácido mercúsico é encontrado apenas na colofónia de goma de pinheiro da Indonésia ou Filipinas (Wiyono, et al., 2006).

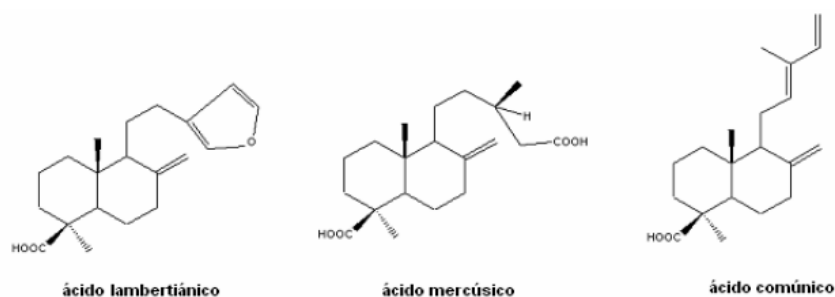


Figura 2-6 - Estruturas de alguns ácidos do tipo labdânico (adaptado de (Lopes, 2008)).

A fração neutra da colofónia, seja de madeira, goma ou *tall-oil*, não costuma ser caracterizada e, provavelmente, representa a principal diferença entre os vários tipos de colofónia. Note-se que a fração neutra constitui cerca de 60 % de ésteres de resina e ácidos gordos (Kappelmeier, 1959). Os componentes neutros presentes em colofónias podem ser classificados como saponificáveis (anidridos e ésteres) ou insaponificáveis e a diferença na composição destas duas frações pode ser atribuída à sua fonte e ao fabrico (Zinkel, et al., 1989).

A colofónia não modificada não é adequada para algumas aplicações, principalmente para revestimentos. As suas principais desvantagens são a tendência a cristalizar, a absorção de

oxigénio da atmosfera e a sua reatividade com sais de metais pesados, como ocorre vulgarmente em vernizes (Kappelmeier, 1959). Na atualidade, a utilização da colofónia é quase exclusivamente como matéria-prima para a preparação de colofónias modificadas, derivados e outros tipos de resinas. Os derivados de colofónia mais importantes e mais frequentemente encontrados são os ésteres de colofónia não modificada, as colofónias modificadas, os ésteres de colofónias modificadas, os sais de colofónia e os álcoois de colofónias.

Muitos dos usos que a colofónia pode ter estão sujeitos a uma forte concorrência por parte das resinas sintéticas e à base de petróleo, bem como da colofónia de *tall-oil*. Esta, que vulgarmente tem problemas de odor associados ao seu método de produção, bem como uma tendência para cristalizar, tem sido considerada inferior em termos de qualidade à colofónia de goma para muitas aplicações (Coppen, et al., 1995). No entanto, hoje em dia, a maioria destes problemas foram ultrapassados e a colofónia de *tall-oil* compete com a colofónia de goma no mercado. Mais, uma vez que a colofónia de *tall-oil* resulta do processamento do resíduo da indústria papelreira e a colofónia de goma resulta de um processo dedicado, a primeira tem potenciais vantagens em termos de preço.

2.4. Caracterização da colofónia de *tall-oil*

Nesta secção analisam-se as características do crude *tall-oil*. Note-se que apesar dele não ser o foco principal do trabalho em causa, nem sequer ser produzido na empresa *United Resins*, as suas características são relevantes no quadro de competitividade vigente, em que ele constitui uma ameaça às resinas (colofónia).

O crude *tall-oil* é constituído por uma significativa variedade de ácidos gordos, ácidos resínicos e insaponificáveis e é recuperado como um subproduto da indústria da pasta de papel que use simultaneamente pinho e o método *Kraft* para o cozimento da madeira (Sales, 2007).

No cozimento da madeira segundo o processo *Kraft*, dá-se o ataque ácido à lenhina, o que permite libertar a celulose e hemicelulose. O meio ácido resultante tem uma elevada concentração de lenhina solubilizada, bem como de sais, sendo vulgarmente designado por licor negro fraco. A corrente de licor negro fraco tem um elevado valor energético cujo aproveitamento é maximizado ao nível do processo de produção. Para tal, o licor é concentrado em complexos sistemas de evaporadores, dando origem ao licor negro forte. No processo de concentração as frações mais pesadas, após decantação, dão origem ao *tall-oil*, o qual tem hoje potenciais aplicações industriais. Quanto ao licor negro forte, ele é usado na caldeira para valorização energética.

Todos os glicerídeos existentes na resinosa são saponificados e os ácidos resínicos, bem como os ácidos gordos formados são convertidos em sais de sódio. O segundo maior subproduto derivado da digestão da madeira, a terebentina, pode também ser recuperada do processo por condensação do efluente gasoso (Nogueira, 1995).

Os vários tipos de ácidos resínicos encontrados na colofónia de *tall-oil* são semelhantes aos que existem na colofónia de madeira ou de goma. As ligações duplas dos ácidos resínicos de *tall-oil* também podem reagir de diversos modos. As reações mais importantes são também a hidrogenação, a polimerização, a dismutação e a reação de ciclo adição *Diels-Alder* com anidrido maleico (Panda, 2013).

Os principais constituintes na fração vaporizada do crude *tall-oil* (CTO) subdividem-se em três importantes classes de compostos:

- Ácidos gordos insaturados e saturados (30-60 %), com especial destaque para o oleico e linoleico, palmítico e esteárico, respetivamente;
- Ácidos resínicos diterpénicos (40-60 %), de fórmula molecular $C_{20}H_{30}O_2$, com especial relevo para as estruturas prevalecentes do abietano, pimarano e isopimarano, com funções ácidas de onde se distinguem os ácidos abiético, desidroabiético, palústrico, neoabiético, pimárico, isopimárico e sandaracopimárico;
- Neutros ou insaponificáveis (7-10 %), essencialmente constituídos por hidrocarbonetos, ésteres e álcoois com cadeia linear e diterpénica, para além dos esteroides. O mais comum é o β -sitosterol (Nogueira, 1995).

A composição química e a qualidade do CTO variam significativamente com a localização geográfica, condições climáticas das florestas, espécie e idade dos pinheiros usados na produção de celulose, o tipo de processamento e o período do ano em que a colheita foi realizada (Sales, 2007).

O fracionamento do crude *tall-oil* pode ser esquematicamente representado pela Figura 2-7. A figura ilustra as diferenças em termos de temperatura de ebulição que permitem a sua separação nas diferentes frações.

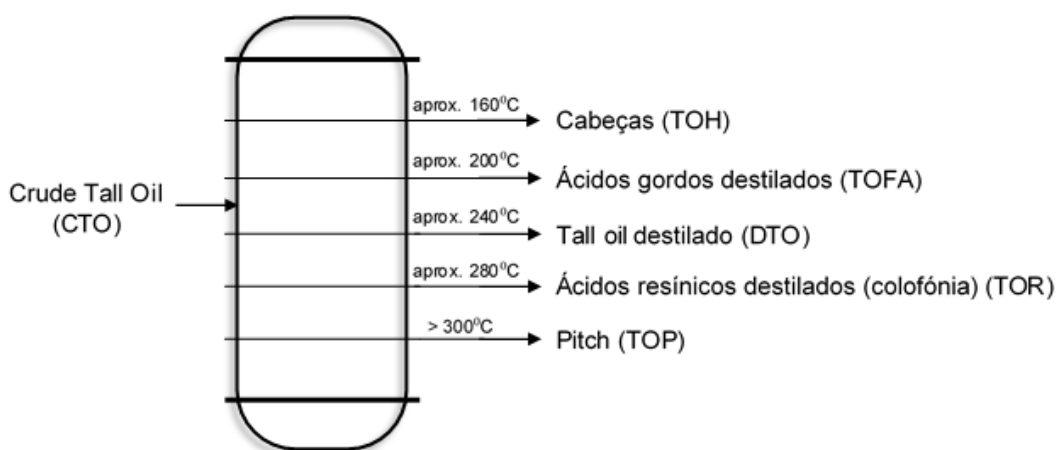


Figura 2-7 - Fracionamento do crude *tall-oil*.

O *tall oil* destilado pode ser uma boa fonte de ácido pimárico e isopimárico. Durante muitos anos, a maior parte do ácido pimárico utilizado em estudos científicos resultou da destilação de *tall-oil* destilado (Zinkel, et al., 1989). Na separação, destacam-se em primeiro lugar o produto

de cabeça (TOH), constituído pelos insaponificáveis leves e o ácido palmítico, podendo este atingir em média 40 % w/w. Os ácidos gordos destilados (TOFA), são essencialmente constituídos por ácido oleico e linoleico e possuem uma contaminação em ácidos resínicos em média inferior a 3 % w/w. Caso esta percentagem aumente passamos a ter uma outra fração conhecida por *tall-oil* destilado (DTO), caracterizada por uma percentagem em ácidos gordos inferior a 90% w/w. A fração que contém os ácidos resínicos destilados (TOR) possui uma contaminação em ácidos gordos inferior, em média, a 4 % w/w e apresenta, geralmente, diversas composições isoméricas dos ácidos resínicos. O resíduo de cauda (TOP) é essencialmente constituído pelos insaponificáveis pesados, para além de outros produtos originados pelo craqueamento e condensação de alguns constituintes durante o processo de fracionamento. Este produto tem uma pureza influenciada pelo tipo de equipamento e materiais usados na operação.

O processo de destilação de *tall-oil* garante refinados contendo ácidos resínicos e gordos com purezas elevadas de, respetivamente, 96 % e 62 %, apresentando, por isso, uma alternativa credível e viável para a separação dos principais componentes acídicos pesados e para o isolamento dos ácidos resínicos (Nogueira, 1995). O processo pode ser operado em modo contínuo ou em *batch*, apresentando o processo em *batch* maior rendimento (Sales, 2007).

A colofónia de goma e a colofónia de *tall-oil* (TOR) podem ser usadas para fins semelhantes. O TOR pode substituir o uso da colofónia de goma na produção de adesivos, borracha e produção de papel, sendo a funcionalidade dos produtos finais a mesma. Contudo, em adesivos a colofónia de goma é um pouco melhor do que o TOR (Gaia, 2015). Desde meados dos anos 1980 a colofónia de *tall-oil* tem dominado a indústria (Howard, 2003).

As diferenças encontradas nalguns produtos finais podem-se dever às diferentes composições dos ácidos resínicos presentes nos vários tipos de colofónia, sendo estes valores apresentados na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Composição típica dos ácidos resínicos comuns em colofónias dos Estados Unidos da América (adaptado de (Zinkel, et al., 1989)).

Ácidos resínicos	Colofónia de goma	Colofónia de <i>tall-oil</i>	Colofónia de madeira
Ácido pimárico	4,5	4,4	7,1
Ácido sandaracopimárico	1,3	3,9	2,0
Ácido comúrico	3,1	1,0	-
Ácido levopimárico	1,8	-	-
Ácido palústrico	21,2	8,2	8,2
Ácido isopimárico	17,4	11,4	15,5
Ácido abiético	23,7	37,8	50,8
Ácido desidroabiético	5,3	18,2	7,9
Ácido neoabiético	19,1	3,3	4,7

Analisando a Tabela 2-2, constata-se que os ácidos resínicos em maior quantidade na colofónia de *tall-oil* são o ácido abiético e o ácido desidroabiético, dando a entender que são estes os ácidos resínicos que influenciam as características das aplicações dos derivados da colofónia.

Na Figura 2-8 pode-se comparar a produção com a procura de colofónia de goma e colofónia de *tall-oil* (TOR) na Europa. Analisando os gráficos, verifica-se que apesar de existir maior produção de TOR existe mais procura de colofónia de goma, o que pode indicar as vantagens industriais da colofónia de goma.

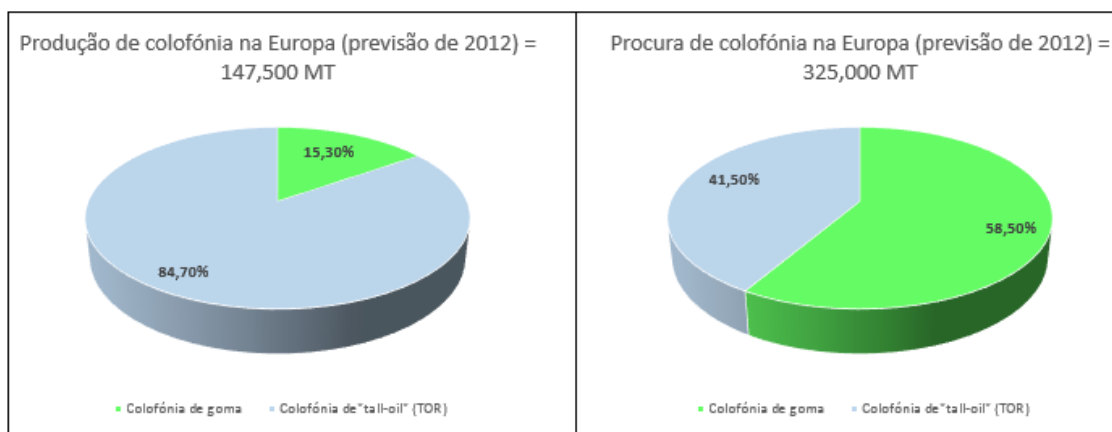


Figura 2-8 - Produção e procura de colofónia na Europa (adaptado de (La Unión Resinera Española, S.A., 2012)).

Capítulo 3 – Procedimentos e Métodos de Análise

3. PROCEDIMENTOS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Nesta secção descrevem-se sumariamente os métodos de análise, bem como os procedimentos vulgarmente usados na análise de colofónias, dando especial destaque aos que foram usados no âmbito do trabalho de estágio.

Para a determinação do teor do ácido desidroabiético analisaram-se amostras de derivados fenólicos de colofónia, com aplicação em sistema de impressão com tecnologia *off-set* (ver secção 2.2.1.), onde se fez variar as condições iniciais com o intuito de se tirar conclusões relativamente ao teor do ácido. Para a sintetização das amostras partiu-se sempre de misturas de dois tipos de colofónias, colofónia de goma (colofónia chinesa obtida a partir de *Pinus Massoniana*) e colofónia de *tall-oil* (TOR). Nestas amostras procedeu-se à caracterização usada no processo industrial, isto é, mediu-se o índice de acidez, o ponto de turvação, o índice de etanol e o ponto de amolecimento. De igual modo, foram realizados testes reológicos de viscosidade, tangente de δ (equivalente ao fator de perda do material, representando uma relação entre a parte viscosa e a parte elástica do material) (Arieira, et al., 2006; Neto, 2014) e n (corresponde ao índice de comportamento do fluido) (Adriano, 2006; UFPR, 2015). Para além destas análises, ainda se usaram as técnicas de *tack* e *water pick-up*, para caracterizar a aderência e a absorção de água, aspetos relevantes na aplicação de colofónias na indústria das tintas de impressão *off-set*.

3.1. Procedimentos usados na análise de colofónia

A colofónia tem características físicas e químicas que são controladas regularmente num laboratório de controlo de qualidade. Estas estão em sintonia com a Norma Portuguesa NP 275 ou com as especificações requeridas pelo cliente (Lopes, 2008). As propriedades físicas a serem controladas são o ponto de amolecimento e ponto de fusão *Mettler*, a cor, o ponto de turvação, a viscosidade, o grau de cristalização, o teor de impurezas insolúveis em tolueno ou éter de petróleo, o sabor e o odor. Por sua vez, as propriedades químicas a controlar são o índice de acidez, o índice de saponificação e o teor de insaponificáveis.

Os métodos usados na empresa *United Resins* para o controlo das referidas propriedades estão listados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Métodos usados para o controlo das propriedades químicas e físicas.

Propriedade	Característica	Norma	Equipamento
Química	Índice de acidez	ASTM D 1639-90	
	Índice de etanol		Thermotronic II, da Novomatics
	Cromatografia GC		Master GC Fast Gas Chromatograph, da DANI
	Cromatografia GPC		PL-GPC 50 Plus, da Polymer Laboratories
Física	Ponto de amolecimento	ASTM E28-97	Ring & Ball, RKA 5, da Petrotest
	Ponto de turvação		Chemotronic Cool, da Novomatics
	Viscosidade	ISO 3219	Reómetro Physica MCR301; Modular Advanced Rheometer System, da HAAKE MARS
	Cor Gardner	ASTM D 1544	Colorímetro Lovibond PFX 195, da Tintometer
	Tack e Water pick-up		LithoTack, da Novomatics

3.2. Métodos e procedimentos usados no trabalho de estágio

Nesta secção introduzem-se os procedimentos e os métodos usados na caracterização de colofónias e seus derivados fenólicos que não se encontram associados a normas específicas (Tabela 3-1). Pela sua relevância merecem destaque a cromatografia gasosa, designada por GC, e a cromatografia de permeação em gel, designada por GPC. Note-se que, outras técnicas, como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de massa (MS), cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) são usadas (UPV, 2014). No entanto, neste trabalho estas não foram utilizadas.

3.2.1. Ponto de Turvação

Destina-se a medir a compatibilidade de resinas em óleo mineral. A amostra (resina e óleo) é submetida a um ciclo de aquecimento/arrefecimento *standard*. No primeiro estágio dá-se o aquecimento até a resina se dissolver no óleo, obtendo-se uma solução límpida de tonalidade amarela. Na segunda fase a amostra é sujeita a um arrefecimento. A temperatura à qual se observa a formação de turvação na fase de arrefecimento (designado como ponto de turvação ou “*Cloud Point*”) é detetada pelo equipamento “*Chemotronic Cool*” e dá-se o ensaio por terminado (United Resins, 2009). O ponto de turvação tem grande aplicabilidade no controlo de qualidade de resinas fenólicas modificadas usadas no fabrico de tintas de impressão *off-set* (Lopes, 2008), pois está diretamente associado à solubilidade da amostra.

3.2.1.1. Condições experimentais

Para a realização da análise do ponto de turvação é necessário colocar um magneto no tubo de teste em vidro, pesar 2,00 g de resina para o seu interior e adicionar 18,00 g do óleo usado para a análise da resina em causa. De seguida, introduz-se o tubo de teste no equipamento “*Chemotronic Cool*”, que determina o ponto de turvação.

3.2.2. Índice de Etanol

O índice de etanol é um indicador da polaridade das resinas e aplica-se a resinas fenólicas derivadas de colofónia. Este método permite avaliar a polaridade de uma resina, ou seja, o grau de compatibilidade com solventes polares, sendo definido como a quantidade de etanol que pode ser adicionado até que se atinja o ponto de turvação.

3.2.2.1. Condições experimentais

Com o objetivo de efetuar a análise do índice de etanol é necessário sintetizar previamente um verniz a partir da amostra. Para tal, pesa-se para um tubo metálico as quantidades de amostra e de óleo de acordo com a percentagem pretendida, perfazendo o total de 50,00 g. Posteriormente, coloca-se o tubo metálico no equipamento “*Thermotronic II*” e aguarda-se que o verniz coza (cerca de 13 minutos). Este procedimento é igualmente realizado para a análise da viscosidade no reómetro. Posteriormente, pesa-se para um copo 21,43 g de verniz cozido e adiciona-se 13,50 g de tolueno. De seguida, introduz-se um magneto e o copo é colocado numa placa de agitação para que a mistura homogeneize. Para finalizar a análise, estabiliza-se a temperatura da mistura a 20 °C, recorrendo a banhos de água fria, e titula-se com etanol. Assim que a solução fica turva, no processo de titulação, lê-se o volume de etanol correspondente ao índice de etanol.

3.2.3. Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia gasosa é uma das técnicas cromatográficas mais práticas para a identificação de produtos químicos, uma vez que é capaz de fornecer informação sobre a composição das amostras, assim como, a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas (Skoog, et al., 2007).

A cromatografia gasosa pode ser usada como técnica analítica e é aplicável a qualquer substância ou mistura de substâncias que seja volátil e termicamente estável (Lopes, 2008). Devido à elevada volatilidade de misturas complexas de terpenos, bem como à relativa facilidade de separação, esta técnica tem encontrado aí grande aplicação (Zinkel, et al., 1989; Lewinsohn, et al., 1993). Ela permite identificar todos os ácidos resínicos comuns (Wiyono, et al., 2006). O aparecimento de um pico cromatográfico num tempo de retenção específico sugere, mas não garante, a presença de um composto particular, sendo que a probabilidade da identificação ser positiva dependerá de fatores tais como o tipo e a complexidade da amostra e os procedimentos utilizados na preparação desta (Christian, 2004).

A análise qualitativa e quantitativa decorrente da cromatografia gasosa requer que as misturas dos ácidos resínicos e as amostras das várias colofónias sejam previamente convertidas em ésteres de metilo, de forma a aumentar a volatilidade (Christie, 1993; PCA, 2004). Os ésteres metílicos podem ser formados através da utilização de hidróxido de tetrametilamónio (TMHA), sendo este o método principalmente usado na identificação de colofónias de goma a partir de espécies específicas de pinheiros (PCA, 2004).

As análises quantitativas dos ácidos resínicos são baseadas no cálculo de área dos dados obtidos de espectros conseguidos em equipamento de elevada precisão (Zeynep, et al., 2014).

3.2.3.1. Condições experimentais

Antes de proceder à análise por GC é necessário preparar as amostras. Para tal, pesa-se uma massa da amostra de colofónia entre 0,0700 e 0,0750 g para *vials* de 10 mL. Adicionam-se 5 mL de mistura de solventes metanol-tolueno (1:1) e dissolve-se a amostra de colofónia. Adicionam-se 2 gotas de fenolftaleína e titula-se com solução de hidróxido de tetrametilamónio (TMHA) de forma a converter os ácidos resínicos em ésteres metílicos. De seguida, verte-se a solução para um *vial* de 2 mL e coloca-se no *auto-sample* do cromatógrafo. Posteriormente, são efetuadas injeções às condições necessárias para a determinação dos compostos em causa. Ao analisar os cromatogramas é possível determinar, através da área dos picos, a quantidade dos ácidos resínicos, em especial, do ácido desidroabiético, presentes nas amostras de colofónia.

A análise realiza-se numa coluna VB-5, com diâmetro de 0,25 mm, comprimento de 30 m e com uma espessura de filme de 1 µm. A temperatura inicial da coluna é de 210 °C e é mantida durante 0,50 min. De seguida, aumenta-se gradualmente com uma rampa de 1 °C/min até 250 °C. Posteriormente, sofre um aumento de 12,5 °C/min até atingir os 275 °C, mantendo-se nessa temperatura durante 2,50 min. O tempo total da análise é de 45 min e o gás de arrasto utilizado é o hélio.

3.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel, designada de um modo mais geral como cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC), é um tipo de cromatografia líquida de alta eficiência, que separa os diferentes componentes de um sistema em solução pelo respetivo tamanho molecular, sendo aplicada na determinação do peso molecular e da polidispersão dos polímeros. As resinas fenólicas, com pesos moleculares entre 100 e 5000 (g/mol) exigem colunas especiais que otimizam a resolução. Com o ajuste apropriado, é possível determinar o peso molecular médio, bem como informação quantitativa de monómeros livres e outras espécies de baixo peso molecular (UPV, 2014; Martini, 2005).

O princípio desta técnica baseia-se na separação de diferentes moléculas em solução através da diferença do seu tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. Isto acontece porque a cromatografia de permeação em gel é efetuada em colunas de material polimérico poroso que,

ao absorver água e outros solventes, expande. O sólido resultante apresenta grande quantidade de solvente na sua rede porosa. Este facto leva a que o tamanho médio dos poros resultantes seja proporcional à quantidade de solvente adsorvido. A separação é feita pela injeção da solução em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenómeno ocorre porque as moléculas com pesos moleculares menores entrarão nos poros mais facilmente, retardando o seu fluxo, enquanto as moléculas com maiores pesos moleculares necessitam de menor tempo de eluição para percorrer a coluna (Cruz, 2013).

Os valores obtidos para a polidispersão são sempre maiores ou iguais a 1. Quando $M_w=M_n$ ¹ tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento. Por sua vez, quando a diferença de M_w e M_n é pequena, a dispersão de massa molar é designada de estreita. Polímeros vivos possuem uma polidispersão estreita, idealmente igual a 1, enquanto que, polímeros ramificados apresentam-na muito larga, como acontece no caso da colofónia (Martini, 2005).

3.2.4.1. Condições experimentais

A massa molecular, distribuição de pesos moleculares e índices de polidispersão das amostras poliméricas é determinada por GPC/SEC, com eluição das amostras em THF a 40 °C. Para tal, pesam-se para um copo cerca de 0,0300 g de amostra. Adicionam-se 10 mL de tetrahydrofurano (THF), 0,25 mL de ácido acético e 1 gota de Flow Marker (solução constituída por THF e tolueno). De seguida, após a dissolução, a solução da amostra a analisar é filtrada em filtros de PTFE Titan3 de 0,45 µm. Posteriormente, realiza-se a injeção no cromatógrafo *PL-GPC 50 Plus*, com uma rampa de caudal de 1,2 mL/min², um caudal de 0,2 mL/min, uma pressão mínima de 0 MPa e uma pressão máxima de 10 MPa. Assim que a solução percorre toda a coluna, usando software especializado, analisa-se o cromatograma apresentado, dando especial atenção ao peso molecular e à polidispersão.

3.2.5. *Tack* e *Water pick-up*

O *tack* é uma das propriedades mais importantes de adesivos sensíveis à pressão e é definido como a capacidade de um adesivo para formar uma ligação de força mensurável com outro material sob condições de leve pressão e curto tempo de contacto (Silva, 2008). Segundo a norma ASTM o *tack* é definido como sendo a força requerida para separar um aderente e um adesivo numa interface (sem deixar resíduo visível a olho nu) imediatamente após eles terem sido unidos com uma leve pressão (ASTM, 2009). Por esse motivo, o *tack* é afetado por propriedades reológicas e de adesão, assim como de coesão interna do fluido (Talebnia, et al., 2014). Por sua vez, o índice *water pick-up* mede o teor de água absorvido pela tinta (Fatnasari, 1993).

¹ M_w – Peso molecular; M_n – Peso molecular numérico médio.

A aderência é uma propriedade importante na tinta, bem como na interação tinta/papel e no aprisionamento de tinta para impressão multicolor. A capacidade de impressão de tintas de impressão *off-set* depende fortemente das suas propriedades reológicas, do seu comportamento à aderência (*tack*) e à água (*water pick-up*) (Jasúrek, et al., 2010).

Partindo do princípio que o *tack* pode ser interpretado como uma adesão instantânea, os fatores que influenciam a adesão (tempo de contacto, pressão e temperatura) também terão influência similar na medida em causa (Silva, 2008).

A análise do *tack* e *water pick-up* constituem uma parte importante no processo de caracterização das tintas de impressão, uma vez que estas análises permitem simular o processo de impressão, podendo assim solucionar alguns dos seus problemas.

Para a medição das propriedades de *tack* e *water pick-up* em laboratório é utilizado vulgarmente o equipamento "*LithoTack*", da *Novomatics*. Este dispositivo contém um sistema de três rolos de temperatura controlada, em que uma quantidade definida de tinta é distribuída de forma homogênea. Possui ainda um sensor de força localizado no rolo intermédio que permite medir a tensão necessária à separação, designada pelo termo *tack*. Assim, quando ocorre a adição de água, por pulverização sobre os rolos e esta é dispersa na tinta por ação mecânica, é possível medir a mudança da aderência com o aumento do teor de água. O método em causa permite a distinção entre os efeitos da água que é emulsionada na tinta e a água que está deposta sobre a tinta, possuindo um sensor de micro-ondas que mede continuamente o teor de água presente na tinta (New Waterline AG, 2015).

Com estas medidas, o comportamento dinâmico do sistema tinta-água pode ser investigado. Por exemplo, pode ser analisado se a água adicionada é imediatamente emulsionada na tinta ou se está na tinta na forma de gotas ou gotículas e, em seguida, é lentamente dispersa. A diminuição da aderência com o aumento do teor de água e o máximo de absorção de água na tinta também pode ser visto.

3.2.5.1. Condições experimentais

Para o estudo destas propriedades é necessário produzir, previamente, um verniz com características de uma pré-tinta. De seguida, coloca-se cerca de 1 g do verniz num dos rolos do equipamento *LithoTack*, da *Novomatics*, e inicia-se a análise, fazendo os rolos rodarem, de modo a dividir o filme de verniz de forma homogênea entre si, e assim, medir a pressão da aderência (*tack*).

Para a medição do teor de água contido no verniz (*water pick-up*) procede-se da mesma forma, com a particularidade de os rolos serem pulverizados com água destilada.

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão de Resultados

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho de estágio. Por forma a sistematizar informação, este capítulo está dividido em três secções. Na primeira secção faz-se a caracterização física e química de amostras de colofónias de goma provenientes de várias origens e espécies de pinheiro. Esta caracterização é feita fundamentalmente com base em análises de cromatografia gasosa, do índice de acidez, cor, ponto de amolecimento, ponto de fusão e ponto de turvação. Esta secção permite entender a variação entre colofónias de goma no geral e a variabilidade das características de colofónias de goma provenientes do mesmo país mas de espécies de pinheiros diferentes e, ainda, comparar colofónia de goma com colofónia de *tall-oil*.

Na segunda secção caracterizam-se os três produtos de derivados fenólicos de colofónia, com aplicação em sistema de impressão com tecnologia *off-set*. Os três produtos em causa foram preparados a partir de dois tipos de colofónias: i. colofónia de goma; ii. colofónia de *tall-oil*, o que levou à variação da composição das colofónias, cujo impacto é inicialmente estudado. Seguidamente, ainda na secção 4.2. é analisada a dinâmica da reação química associada à segunda transformação, mais especificamente, a esterificação dos derivados fenólicos de colofónia. Para tal, os três produtos em estudo foram caracterizados com base em análises de cromatografia gasosa, análises físico-químicas (índice de acidez, ponto de turvação, viscosidade, índice de etanol, ponto de amolecimento e resíduo de crivagem) e de cromatografia de permeação em gel.

Por último, a terceira secção complementa a segunda, pois a partir dos derivados fenólicos de colofónia criaram-se aplicações destes, pré-tintas de impressão *off-set*. Estes são, então, caracterizados relativamente a propriedades físicas, sendo igualmente analisados de uma forma sumária os custos associados à sua produção em linha. A análise centra-se fundamentalmente na valorização dos produtos formulados relativamente à aplicação por parte dos clientes, bem como, ao potencial de otimização da formulação ao nível da *United Resins, S.A.*

4.1. Caracterização físico-química de colofónias (matéria-prima)

Numa primeira instância, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização física e química de amostras de colofónias de goma de diversas origens, bem como, de uma amostra de colofónia de *tall-oil*. Esta última foi usada para fins de comparação com as anteriores. Inicialmente estas amostras foram analisadas através de cromatografia gasosa (GC) conjugada com análises do índice de acidez, cor, ponto de amolecimento, ponto de fusão e ponto de turvação. As amostras de colofónias estudadas encontram-se listadas na Tabela 4-1 e os métodos usados na caracterização estão descritos na secção 3.

Tabela 4-1 - Amostras de colofónias de diversas origens.

Origem	Designação	Espécie de origem
Chinesa (sólida)	SR10	<i>Pinus Massoniana</i>
Indonésia (sólida)	SR12	<i>Pinus Merkusii</i>
Brasileira (sólida)	SR14	<i>Pinus Tropical</i>
Brasileira (sólida)	SR15	<i>Pinus Elliotti</i>
Portuguesa (sólida)	SR16	<i>Pinus Pinaster</i>
Mexicana (sólida)	SR20	<i>Pinus Hondurensis</i>
<i>Tall-oil</i>	ST50	Rússia

Tal como referido, a caracterização das amostras de colofónia consistiu, primeiramente, na análise por GC. Assim, as amostras, previamente derivatizadas, foram injetadas no cromatógrafo (ver secção 3.2.3.), obtendo-se assim os respetivos cromatogramas, os quais foram integrados automaticamente utilizando os seguintes parâmetros de integração, bem como os da curva de calibração (ver Tabela 7-1, na secção Anexos, para identificação do tempo de retenção dos ácidos resínicos):

- “Integration interval” – 1,550 a 42,500 min;
- “Left window” – 0,200 min;
- “Right window” – 0,200 min;
- “Response” – 1,000;
- “Resp. Factor” – 1,000.

Na Tabela 4-2 são apresentados os resultados. Com a cromatografia gasosa foi possível a identificação dos principais ácidos resínicos presentes na colofónia. De referir, que os ácidos resínicos identificados correspondem aos ésteres metílicos dos ácidos resínicos, o que decorre da derivatização. Na Tabela 4-2, para além, da percentagem dos ácidos resínicos identificados, é possível observar a quantidade de ácidos resínicos do tipo abiético, pimárico e labdânico presente em cada amostra, bem como, a quantidade de fração volátil e de outros elementos.

Pela análise comprova-se que os ácidos resínicos são a fração maioritária nas colofónias, sendo os do tipo abiético os que contribuem com uma maior fatia. Relativamente à fração resínica do tipo abiético, constata-se que o ácido abiético é um dos principais ácidos resínicos presentes, em sintonia com os resultados de Rosa (2014), apresentando maior abundância em todas as amostras, e atingindo 54,2 % para a amostra de colofónia de espécie *Pinus Massoniana* (SR10). Seguidamente, o ácido que se encontra em maior abundância é o palústrico, como seria esperado, ver Zinkel, et al. (1989). De referir que na identificação dos picos não é possível identificar separadamente o ácido levopimárico, aparecendo este acoplado ao pimárico. Analisando, ainda, a amostra de colofónia proveniente da espécie *Pinus Merkusii* (SR12) verifica-se que é a única em que o ácido abiético se encontra com menor percentagem que o palústrico, possuindo o primeiro 23,7 % e o segundo 26,6 %, respetivamente.

Verifica-se também que o ácido mercúxico apenas se encontra presente, em quantidade significativa, na amostra de colofónia de *Pinus Merkusii* (SR12) e em quantidade vestigial na colofónia de *Pinus Tropical* (SR14). Este ácido resínico é característico da colofónia proveniente de *Pinus Merkusii*, daí o nome do composto e da espécie coincidirem (Wiyono, et al., 2006). Contudo, o facto do ácido resínico mercúxico possuir dois grupos de ácido carboxílico na sua estrutura confere a esta colofónia maior reatividade, uma vez que esta é incrementada pelas ligações duplas e pelo grupo carboxílico.

O ácido comúxico é um ácido característico da espécie *Pinus Elliotti*, pelo que a colofónia SR15 o contém em maior quantidade, embora se detete também na amostra de *Pinus Tropical* (SR14), em sintonia com Lopes (2008).

Tabela 4-2 - Valores obtidos pela análise GC para as diversas colofónias.

Ácidos resínicos	SR10	SR12	SR14	SR15	SR16	SR20	ST50
Pimárico	8,0	0,0	4,2	4,1	8,0	6,9	1,6
Comúxico	0,0	0,0	2,1	3,5	0,0	0,0	0,0
Sandaracopimárico	1,7	9,0	1,8	1,8	1,7	2,6	1,1
Isopimárico	0,7	15,2	10,4	14,1	4,5	11,6	3,9
Palústrico e Levopimárico	10,2	26,6	23,2	17,5	20,8	11,6	7,7
Desidroabiético	5,2	4,3	4,5	4,4	6,4	5,5	32,0
Abiético	54,2	23,7	26,9	26,0	32,3	33,4	38,7
Neoabiético	6,8	5,5	18,4	16,5	14,8	8,2	3,2
Mercúxico	0,0	10,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração volátil	0,8	2,3	1,2	0,9	0,8	1,1	0,2
Ácidos resínicos do tipo abiético	76,4	60,1	73,0	64,4	74,3	58,7	81,6
Ácidos resínicos do tipo pimárico	10,4	24,2	16,4	20,0	14,2	21,1	6,6
Ácidos resínicos do tipo labdânico	0,0	10,5	2,5	3,5	0,0	0,0	0,0
Outros	12,4	2,9	6,9	11,2	10,7	19,1	11,6

Analisando a colofónia de *tall-oil* (ST50) verifica-se que 70,7 % da sua composição se encontra distribuída pelo ácido abiético e pelo ácido desidroabiético, tendo estes 38,7 % e 32,0 %, respetivamente. Comparando a colofónia de *tall-oil* (ST50) com as colofónias de goma verifica-se que apenas a colofónia proveniente de *Pinus Massoniana* (SR10) possui maior quantidade de ácido abiético. Relativamente ao ácido desidroabiético, não existe nenhuma colofónia de goma capaz de superar a quantidade presente na colofónia de *tall-oil*, aparecendo em média nas colofónias de goma com uma percentagem de 5,1 %. De referir que os resultados obtidos encontram-se de acordo com os valores de referência, ver Zinkel, et al. (1989). No entanto, vale a pena enfatizar neste ponto que a colofónia de *tall-oil* tem uma maior fração de ácido

desidroabiético em resultado do método usado na sua produção a partir do licor negro da indústria da pasta de papel *Kraft*. Este processo parece provocar desidrogenação dos ácidos abietadienóicos (ácido abiético, ácido levopimárico, ácido palústrico e ácido neoabiético) em ácido desidroabiético (Walter, et al., 1989). Por outro lado, a elevada concentração do ácido abiético presente na colofónia de *tall-oil* deve-se à isomerização dos ácidos abietadienóicos em ácido abiético. Esta justificação também é válida para as restantes colofónias de goma.

Analisando as colofónias de goma brasileira das espécies *Pinus Tropical* (SR14) e *Pinus Elliotti* (SR15) constata-se a diversidade existente entre espécies, provenientes da mesma origem. Neste caso, os ácidos resínicos cujos teores diferem mais significativamente entre as amostras são o isopimárico, o palústrico/levopimárico e o neoabiético. Estas diferenças traduzem-se depois na totalidade de ácidos resínicos tipo abiético e tipo pimárico. De notar que a espécie *Pinus Elliotti* (SR15) possui maior concentração de picos não identificados. Na Figura 4-1 é possível observar os cromatogramas obtidos para as diversas colofónias, com a identificação dos ácidos resínicos mais importantes.

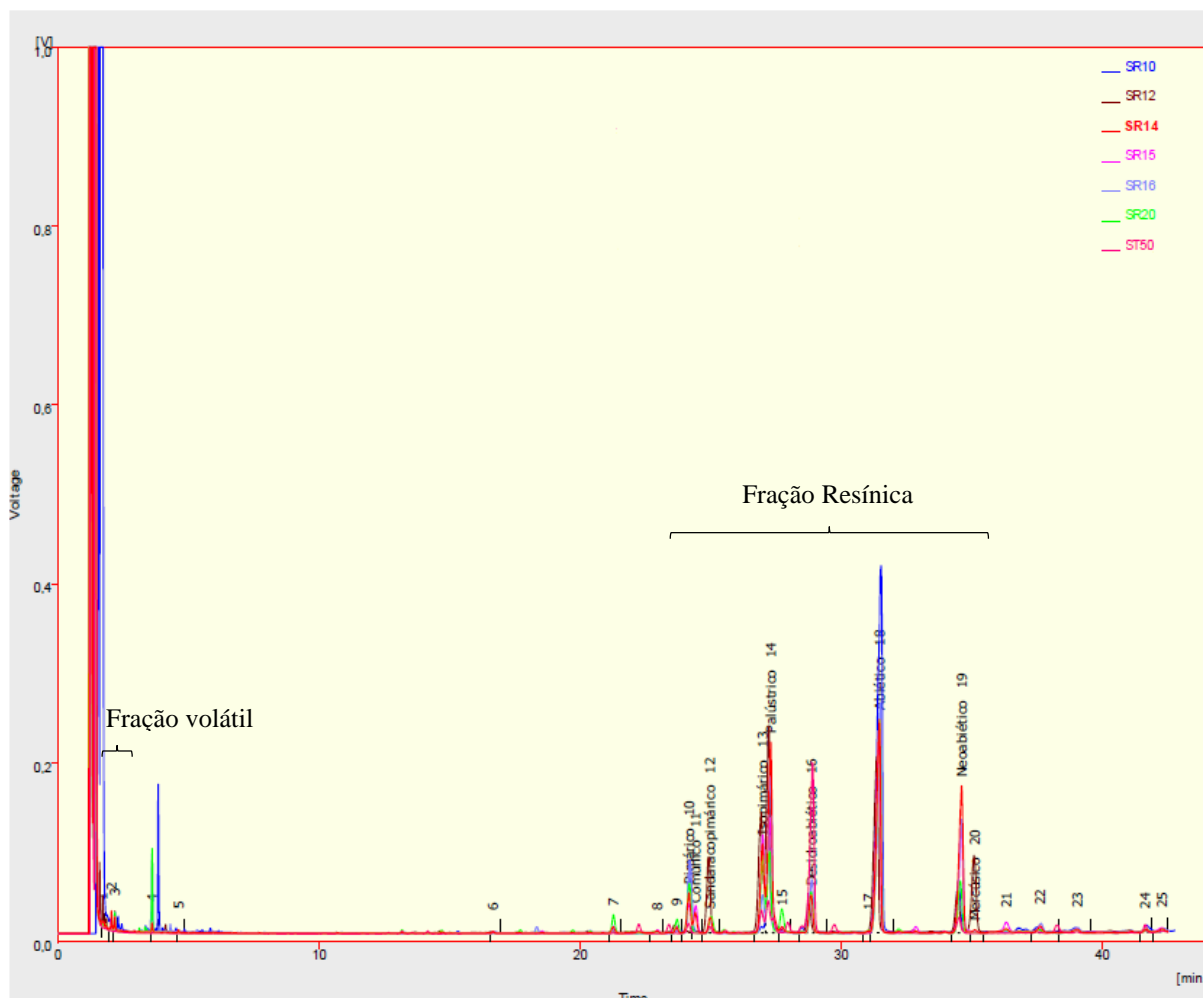


Figura 4-1 – Cromatogramas obtidos pela técnica GC para as colofónias de goma e para a colofónia de *tall-oil*.

Seguidamente, as amostras de colofónias de várias origens foram caracterizadas relativamente ao índice de acidez, a cor, o ponto de amolecimento, o ponto de fusão e o ponto de turvação, seguindo os métodos descritos na secção 3. Os resultados estão sintetizados na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 - Caracterização de amostras de colofónia de goma de diversas origens.

Colofónia	Origem	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Cor Gardner	Ponto de amolecimento (°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de turvação (°C)
Chinesa (sólida) (SR10)	<i>Pinus Massoniana</i>	166,2	5,4	79,1	86,9	5
Indonésia (sólida) (SR12)	<i>Pinus Merkusii</i>	187,3	5,9	78,3	85,2	11
Brasileira (sólida) (SR14)	<i>Pinus Tropical</i>	166,0	6,0	77,4	85,1	63
Brasileira (sólida) (SR15)	<i>Pinus Elliotti</i>	162,9	5,8	73,5	81,0	33
Portuguesa (sólida) (SR16)	<i>Pinus Pinaster</i>	169,7	6,7	77,9	85,9	26
Mexicana (sólida) (SR20)	<i>Pinus Hondurenha</i>	149,2	6,3	66,4	73,9	9
Tall oil (ST50)	Rússia	169,7	5,1	68,9	154,1	5

Analisando as diversas colofónias constata-se que é no parâmetro ponto de turvação que se detetam diferenças significativas. Uma vez que, o ponto de turvação se encontra relacionado com a compatibilidade da amostra em óleos minerais, pode-se concluir que quanto maior o ponto de turvação, menor é a solubilidade da amostra em óleo mineral e, portanto, menor é a sua compatibilidade com o óleo (Lopes, 2008). Assim, daqui decorre que a colofónia chinesa (*Pinus Massoniana*) e a de tall oil são as amostras que apresentam uma maior compatibilidade com o óleo mineral, pois são as que exibem menor valor de ponto de turvação (5 °C), enquanto que a colofónia brasileira de *Pinus Tropical* é a amostra que apresenta menos compatibilidade, possuindo um ponto de turvação de 63 °C. De referir também que, a análise do ponto de turvação foi realizada sempre com o mesmo óleo mineral, pois a escolha do óleo mineral influencia o resultado, uma vez que a polaridade varia de óleo para óleo.

A cor é um dos indicadores mais importantes das colofónias, sendo um fator essencial a ter em conta na qualidade da resina. A análise da cor pode ser efetuada pelo olho humano ou por um colorímetro equipado com escala de cores adequada. Neste caso, foi determinada através de um colorímetro com a escala *Gardner*. Esta possui padrões de vidro numerados de 1 a 18, correspondendo o 1 às resinas mais claras e o 18 às mais escuras. Quanto mais clara a resina,

melhor é a sua qualidade (Lopes, 2008). Para as colofónias a cor deve-se encontrar entre 5 e 6 (GM Ceras, 2015; UFPR, 2013), que são os valores obtidos praticamente para as amostras listadas na Tabela 4-3.

O ponto de amolecimento é um indicador da qualidade da colofónia, e quanto mais baixo menor é a qualidade da colofónia. Geralmente, o ponto de amolecimento varia entre 70 e 80 °C (GM Ceras, 2015). Contudo, a amplitude desta gama varia de acordo com a origem da colofónia, como se pode constatar da literatura (Coppen, et al., 1995). A temperatura a que a colofónia amolece também está parcialmente relacionada com a percentagem de óleo volátil na colofónia, ou seja, quanto maior a percentagem de óleo volátil, mais baixo será o ponto de amolecimento (Lopes, 2008). Analisando a tabela em causa, verifica-se que a colofónia de goma que possui menor ponto de amolecimento é a colofónia Mexicana (SR20), concluindo-se, assim, que é a que tem menor qualidade.

Relativamente ao ponto de fusão, este é também considerado, na prática, um ponto de amolecimento. No entanto, a sua gama de valores normal encontra-se entre 66,5 e 93,4 °C (Rosa, 2014). Em contrapartida, analisando a colofónia de *tall-oil* verifica-se que esta tem um valor baixo de ponto de amolecimento e um valor relativamente elevado de ponto de fusão. Este aspecto não tem uma justificação simples. De facto, esta ocorrência pode estar relacionada com o facto da amostra de colofónia de *tall-oil* se encontrar cristalizada e isso influenciar o ponto de fusão.

Analisando-se duas amostras de colofónia provenientes do mesmo país (Brasil), mas de espécies de pinheiro diferentes é possível comprovar a diferença entre elas, principalmente ao nível do ponto de turvação. Verifica-se uma diferença de 30°C entre elas, relativamente a essa propriedade. Isto comprova que o facto da resina ser um produto natural, as suas características são afetadas por diversos fatores, entre eles, a genética, as condições climáticas, a idade da árvore, bem como, as suas dimensões, entre outros.

No que diz respeito ao índice de acidez (IA), uma vez que ele corresponde ao número de miligramas de KOH necessárias para neutralizar um grama de colofónia, indica, assim, a quantidade de ácidos orgânicos presentes (Lopes, 2008). É possível fazer uma analogia entre o índice de acidez determinado por titulação e a concentração dos ácidos resínicos determinada por GC. Assim, conhecendo o título em termos de mg de KOH que são necessários para neutralizar um determinado ácido resínico e a percentagem desse na amostra (Tabela 4-2), torna-se possível calcular o índice de acidez com base na análise de GC. Mais, conhecendo o índice de acidez calculado por GC e o determinado por titulação (pelo método volumétrico) é possível avaliar se a percentagem de ácidos resínicos neutralizados por titulação corresponde à percentagem obtida por GC, relativamente aos ácidos resínicos presentes na amostra. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4-4. De referir que, o índice de acidez de uma colofónia deve-se encontrar entre os 155 e 170 mgKOH/g (UFPR, 2013; GM Ceras, 2015), sendo que quanto maior o valor, melhor a qualidade da colofónia, uma vez que possui maior quantidade de ácidos resínicos (Brito, et al., 1980), passíveis de promover reações com outros grupos.

Analisando a Tabela 4-4 conclui-se que a percentagem de ácidos determinados por GC é semelhante à percentagem de ácidos neutralizados por KOH, o que significa que os ácidos resínicos identificados por GC correspondem praticamente à totalidade de ácidos resínicos presentes nas amostras.

Prestando mais atenção ao índice de acidez, as colofónias que se destacam são a Mexicana (SR20) e a Indonésia (SR12), com o menor e maior valor, respetivamente. A justificação óbvia para isto recai sobre o facto da colofónia Mexicana ser a que possui menor quantidade de ácidos resínicos e a da Indonésia ser a que possui maior quantidade. A colofónia Indonésia também denota este aumento em relação às restantes porque tem na sua composição cerca de 11 % de ácido resínico mercúrico, o qual inclui dois grupos de ácido carboxílico na sua estrutura, o que faz com que o índice de acidez aumente significativamente (Wiyono, et al., 2006). Relativamente à colofónia de *tall-oil*, o índice de acidez desta deve-se encontrar entre 162 e 172 mgKOH/g (Panda, 2013), sendo tal comprovado na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 - Comparação do índice de acidez calculado por GC e por titulação e comparação da percentagem de ácidos resínicos determinados por GC e com base no índice de acidez.

Colofónia	Índice de Acidez calculado por GC (mg KOH/g)	Índice de Acidez calculado por titulação (mg KOH/g)	Ácidos determinados por GC (%)	Ácidos determinados pelo IA ² (%)
SR10	161,1	166,2	86,8	89,6
SR12	191,4	187,3	94,8	92,8
SR14	171,1	166,0	91,9	89,2
SR15	163,1	162,9	87,9	87,8
SR16	164,3	169,7	88,5	91,4
SR20	148,1	149,2	79,8	80,4
ST50	164,0	169,7	88,2	91,2

4.2. Derivados fenólicos de colofónia (acompanhamento da reação química)

Para se conseguir responder ao problema proposto nesta dissertação foram realizados três produtos de derivados fenólicos de colofónia com diferentes composições de colofónia. Um dos produtos foi preparado com 100 % de colofónia de goma Chinesa, da espécie *Pinus Massoniana* (SR10), designado ao longo desta dissertação como E86. Outro produto foi preparado com 50 % de colofónia de goma Chinesa, da espécie *Pinus Massoniana* (SR10), e 50 % de colofónia de *tall-oil*, da Rússia, designado por E131. Por último, foi preparado um produto com 100 % de colofónia de *tall-oil*, da Rússia, designado por E121.

Os três produtos tiveram como base as mesmas matérias-primas, variando pouco a quantidade delas de produto para produto. Estes produtos foram processados em reatores-piloto de 25 L.

² IA – Índice de acidez

Os derivados fenólicos de colofónia são obtidos a partir de diversas reações: reação de condensação fenol-formaldeído, que forma um resol que reage com a colofónia; reação de modificação com ácido fumárico, ou anidrido maleico, através de uma reação de ciclo adição (tipo *Diels-Alder*). Posteriormente, a mistura destes compostos é esterificada por reação com poliálcoois. No sentido de monitorizar o que ocorre ao longo da reação foram recolhidas várias amostras, ao longo das *batches*, designadas como mostra a Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Designação das amostras recolhidas ao longo da reação química.

Amostra	Designação	Caracterização
Amostra 160 °C	am.160 °C	Amostra recolhida após a fusão da colofónia
Amostra 180 °C	am.180 °C	Amostra recolhida após a condensação fenólica
Amostra 200 °C	am.200 °C	Amostra recolhida após reação de ciclo adição
Amostras de Processo	am.1, ... , am.Final	Amostras recolhidas após a esterificação

Para um melhor entendimento, na Figura 4-2 é apresentada a evolução da temperatura ao longo da *batch* e os instantes de amostragem, assim como, as fases do processo de fabrico de derivados fenólicos de colofónia. De referir, que os tempos apresentados são tempos médios, com base nos três produtos estudados. A Figura 4-2 mostra também de forma esquemática os tempos a que ocorre a amostragem do processo. É evidente que o período em que a reação de esterificação não é monitorizado é elevado (entre as 11 e as 29 h), e a partir daí, a monitorização é orientada para a recolha de informação que permita validar as especificações do produto final.

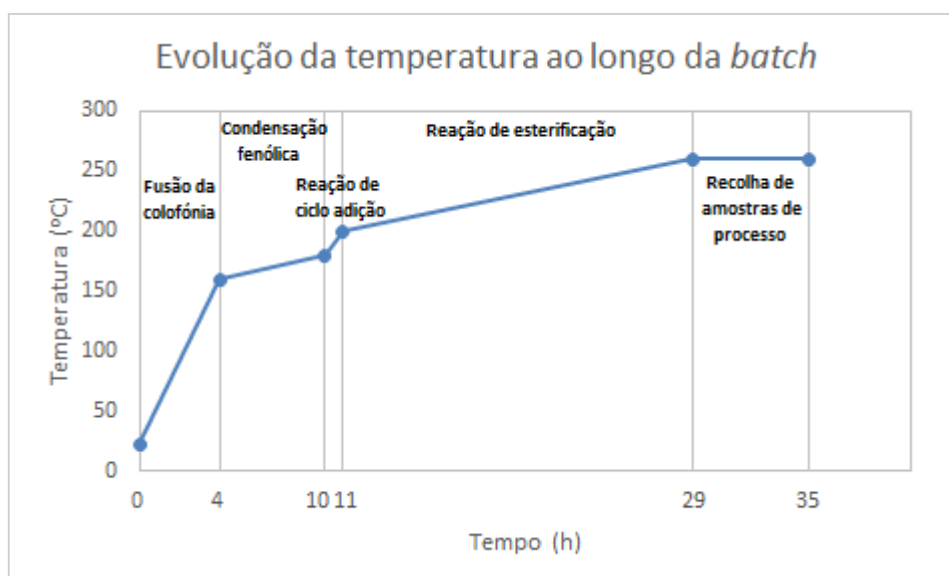


Figura 4-2 - Evolução da temperatura ao longo da *batch* e instantes de amostragem.

No entanto, antes de analisar efetivamente a fenomenologia associada à dinâmica da reação, caracterizaram-se as colofónias usadas como matéria-prima. Esta análise visou

fundamentalmente detetar eventuais diferenças de comportamento ao nível da reação e pós reação que se possam dever às características da colofónia de partida.

Tal como efetuado para a análise da variabilidade das amostras de colofónia segundo a origem (secção 4.1.), procedeu-se à análise por GC das amostras recolhidas após a fusão da colofónia, dos três produtos em estudo (am.160 °C), assim como, das colofónias sólidas que lhes deram origem. De referir que, apenas se analisaram as amostras recolhidas logo após a fusão porque são as únicas que podem ser analisadas por GC, uma vez que ainda não reagiram com outras matérias-primas e, por isso, a sua estrutura não é complexa, sendo possível converter todos os ácidos resínicos em ésteres metílicos, requisito do método. Na Tabela 4-6 apresentam-se os valores obtidos pela análise de GC.

Tabela 4-6 - Valores obtidos pela análise por GC para as amostras dos 160 °C dos três produtos em estudo e para as colofónias que lhes deram origem.

Ácidos resínicos	100 % colofónia de goma		50 % colofónia de goma + 50 % colofónia de <i>tall-oil</i>			100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	
	SR10	am.160 °C	SR10	ST50	am.160 °C	ST50	am.160 °C
Pimárico	6,4	6,2	6,3	0,4	3,3	0,4	0,5
Comúnico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sandaracopimárico	1,5	1,5	1,6	0,4	1,0	0,5	0,5
Isopimárico	3,0	3,0	2,8	3,0	2,9	3,2	3,4
Palústrico e Levopimárico	22,5	21,4	23,3	9,8	14,6	10,0	9,0
Desidroabiético	3,8	3,9	4,6	32,1	18,4	29,8	32,3
Abiético	36,0	38,5	35,0	42,0	40,6	40,7	39,2
Neoabiético	20,8	19,8	19,6	3,9	10,8	3,8	3,3
Mercúsico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fração volátil	0,6	0,4	0,8	0,2	0,4	0,2	0,5
Ácidos resínicos do tipo abiético	83,1	83,6	82,5	87,8	84,4	84,3	83,8
Ácidos resínicos do tipo pimárico	10,9	10,7	10,7	3,8	7,2	4,1	4,4
Ácidos resínicos do tipo labdânico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Outros	5,4	5,3	6,0	8,2	8,0	11,4	11,3

Analisando a Tabela 4-6 comprova-se que as amostras de colofónia sólida que deram origem aos produtos em estudo e as amostras extraídas a 160 °C são semelhantes entre si. Tal seria esperado, uma vez que a única alteração que ocorreu foi a nível físico (fusão). Comparando o produto composto por 100 % de colofónia de goma com o composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* comprova-se uma maior percentagem do ácido desidroabiético neste último, em sintonia com o resultado obtido anteriormente.

De seguida, são apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras recolhidas após a fusão da colofónia e comparados com os das amostras de colofónia que lhe deram origem. Os cromatogramas mostrados têm o intuito de facilitar a observação, a nível visual, das diferenças presentes entre as amostras fundidas e as amostras de colofónia que lhe deram origem, relativamente aos picos dos ácidos resínicos, consistindo, portanto, numa conversão dos valores obtido na Tabela 4-6 em picos cromatográficos. Posto isto, na Figura 4-3 é apresentado o cromatograma da amostra a 160 °C do produto composto por colofónia de goma e da colofónia sólida que lhe deu origem.

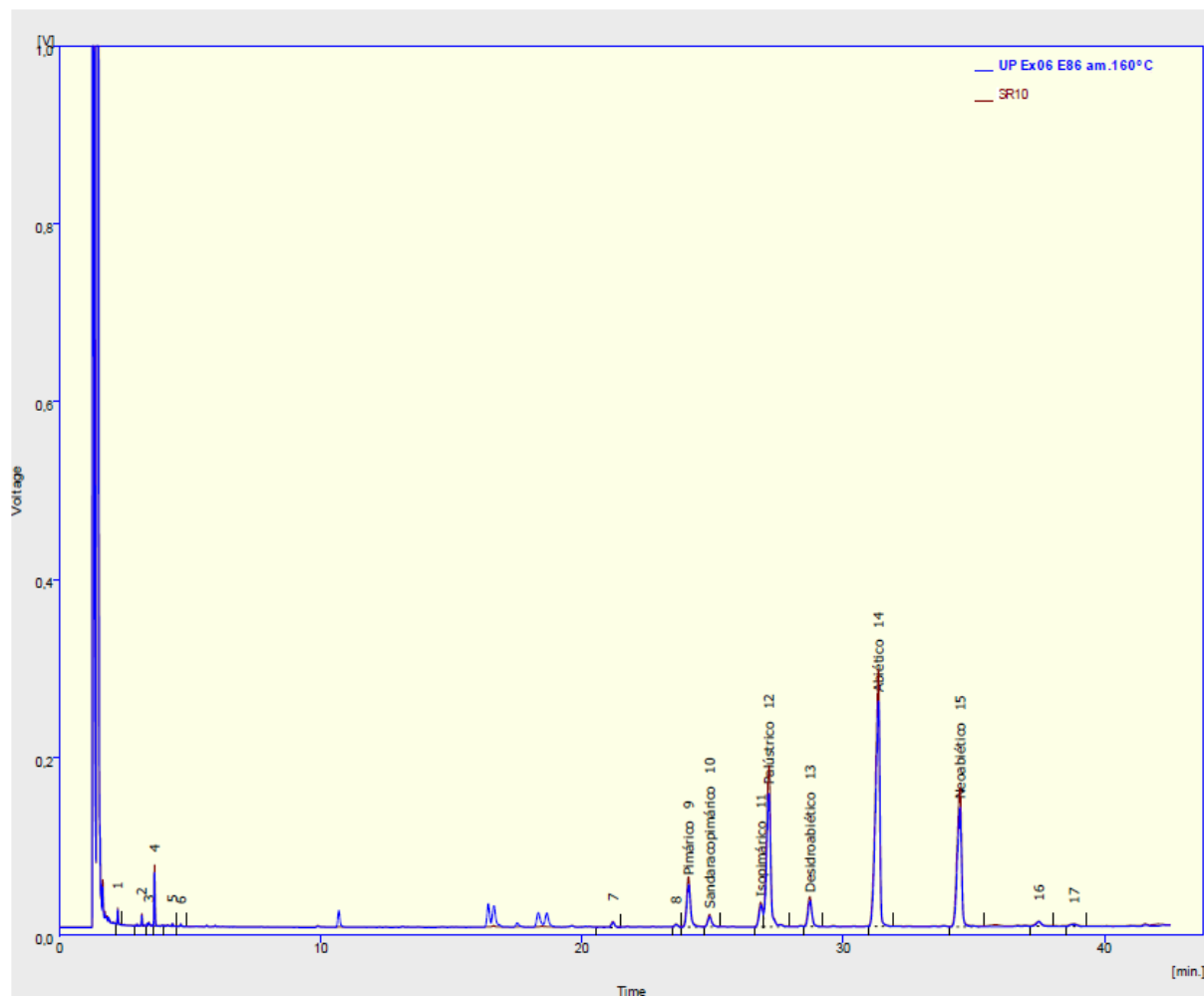


Figura 4-3 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160 °C do produto composto por 100 % de colofónia de goma e para a colofónia de goma que lhe deu origem.

Analogamente, na Figura 4-4 é mostrado o cromatograma da amostra a 160 °C do produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50% de colofónia de *tall-oil*, bem como, das colofónias sólidas que lhe deram origem.

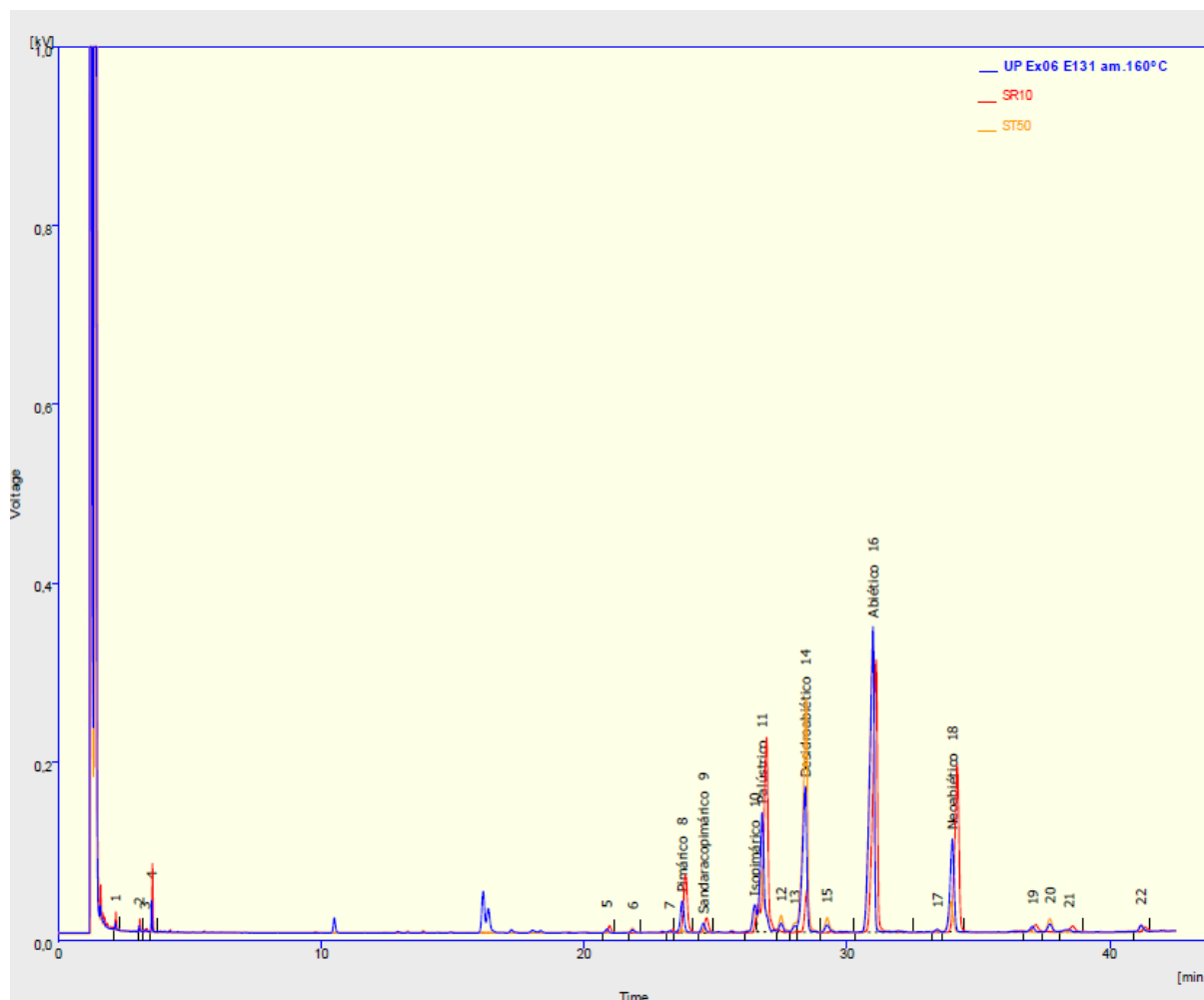


Figura 4-4 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160 °C do produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* e para as colofónias de goma que lhe deu origem.

De igual modo, na Figura 4-5 é apresentado o cromatograma da amostra a 160 °C do produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* e da colofónia sólida que lhe deu origem.

Para finalizar, na Figura 4-6 são apresentados os cromatogramas das amostras de colofónia a 160 °C referente aos três produtos em estudo. Analisando os cromatogramas é possível observar uma maior altura do pico do ácido desidroabietico do produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* em relação ao produto composto por 100 % de colofónia de goma, naturalmente, devido ao maior teor deste ácido.

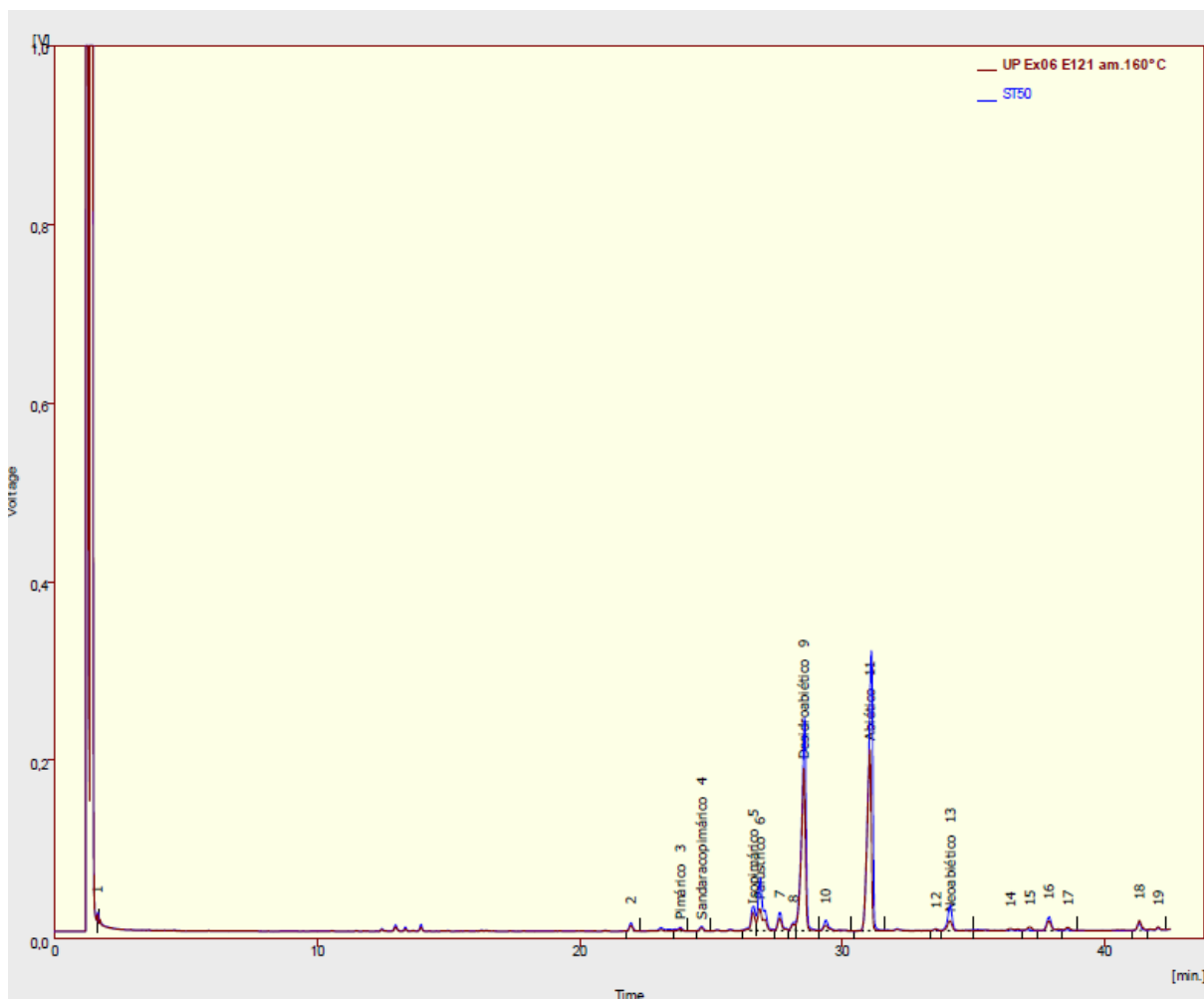


Figura 4-5 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para a amostra dos 160 °C do produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* e para a colofónia de goma que lhe deu origem.

Os resultados obtidos por caracterização físico-química das colofónias sólidas são mostrados na Tabela 4-7. A caracterização envolveu, igualmente, a análise do ponto de amolecimento, do índice de acidez, do ponto de turvação e da cor. Analisando a Tabela 4-7, verifica-se que, apesar de se usarem duas colofónias de tipos diferentes, colofónia de goma (SR10) e colofónia de *tall-oil* (ST50), os resultados obtidos não diferem muito entre si. Onde se verifica uma maior discrepância de resultados é no ponto de amolecimento, cerca de 11 °C, que está, contudo, dentro da gama de valores tolerada.

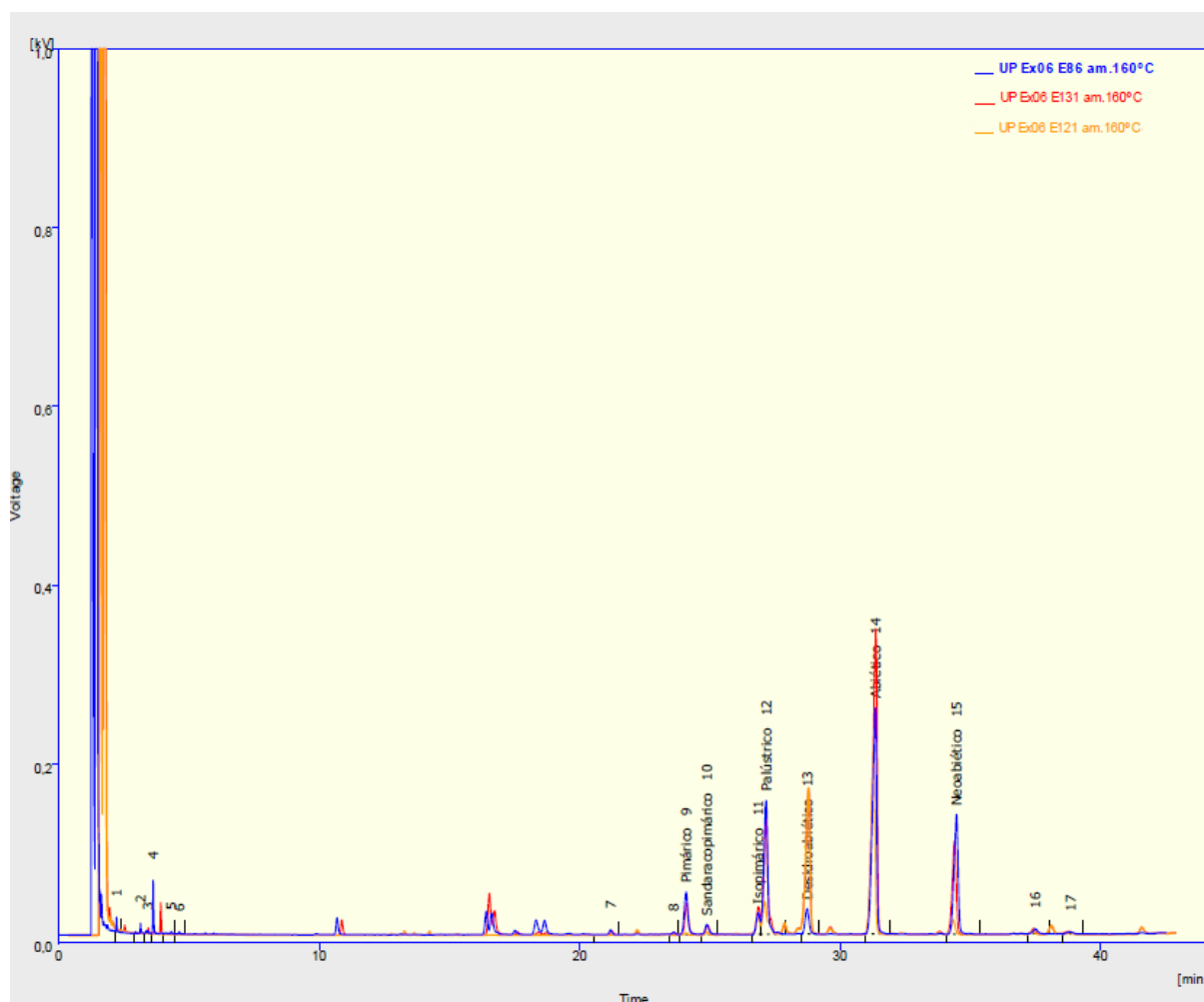


Figura 4-6 - Cromatogramas obtidos pela técnica GC para as amostras dos 160°C dos três produtos em estudo.

Tabela 4-7 - Caracterização das colofónias usadas para a realização dos três produtos em estudo.

Produto	Amostra	Ponto de Amolecimento (°C)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Ponto de Turvação (°C)	Cor
100 % colofónia de goma	SR10	80,1	174,8	5	6,0
50 % colofónia de goma + 50 % colofónia de <i>tall-oil</i>	SR10	78,4	172,6	5	4,5
	ST50	70,8	173,4	8	4,5
100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	ST50	68,7	172,7	7	4,5

Com o intuito de investigar a fenomenologia associada ao processo de reação esta foi monitorizada ao longo do tempo. As análises referentes a esta monitorização vêm na sequência da caracterização da matéria-prima, previamente discutida, e que visou identificar potenciais

comportamentos diferenciados ao nível da esterificação em resultado do uso de diferentes colofónias.

De seguida, são analisados os resultados obtidos para a caracterização das amostras extraídas ao longo do processo de esterificação, que permitem a sua monitorização, de acordo com a informação listada na Tabela 4-5. De referir que as amostras designadas por am.1, am.2, am.3, am.4 e am.Final correspondem todas a amostras retiradas após a esterificação, mas a diferentes tempos de reação. Note-se que a temperatura de reação para todos os produtos foi de 260 °C, pelo que todas as amostras são extraídas a essa temperatura. De frisar ainda que, a amostra final de cada produto corresponde à amostra obtida que satisfaz as especificações, sendo estas apresentadas na Tabela 4-8. De mencionar que a tangente de delta, $\tan(\delta)$, é equivalente ao fator de perda do material, representando a relação entre a parte viscosa e a parte elástica do material (Arieira, et al., 2006; Neto, 2014) e que n corresponde ao índice de comportamento do fluido (Adriano, 2006; UFPR, 2015).

Tabela 4-8 - Especificações para os derivados fenólicos de colofónia.

Índice de Acidez (mgKOH/g)	Ponto de Turvação (°C)	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n	Índice de Etanol (mL)	Ponto de Amolecimento (°C)
Máx. 35	120 - 140	35,0 – 50,0	2,0 – 3,0	0,65 – 0,75	70	175 - 185

Na Tabela 4-9 são apresentados os resultados obtidos para as diversas amostras do produto composto por 100 % de colofónia de goma. De referir que nas seguintes tabelas o índice de comportamento do fluido aparece definido com base em dois valores, n_1 e n_2 , isto porque o índice n_1 corresponde aos valores entre 20 e 50 s⁻¹ na curva *shear stress vs shear rate*, ou seja, é o módulo de alta frequência, e o n_2 corresponde aos valores obtidos entre 5 e 25 s⁻¹ na mesma curva, referindo-se ao módulo de baixa frequência.

Tabela 4-9 - Caracterização do produto de 100 % colofónia de goma (E86).

Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Ponto de Turvação (°C)	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n_1	n_2	Índice de Etanol (mL)
am.160°C	160,0	-	-	-	-	-	-
am.180°C	86,6	105	-	-	-	-	-
am.200°C	95,2	129	18,9	48,1	0,990	0,995	-
am.1	50,6	140	20,7	4,33	0,887	0,915	98,6
am.2	44,6	132	22,4	3,33	0,856	0,884	85,8
am.3	43,7	124	33,1	2,34	0,684	0,800	76,6
am.4	40,8	122	36,8	2,05	0,580	0,677	73,6
am.Final	39,2	121	38,1	1,96	0,549	0,622	72,4

De igual modo, na Tabela 4-10 são apresentados os resultados obtidos para o produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*.

Tabela 4-10 - Caracterização do produto de 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* (E131).

Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Ponto de Turvação (°C)	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n_1	n_2	Índice de Etanol (mL)
am.160°C	160,7	-	-	-	-	-	-
am.180°C	83,4	65	-	-	-	-	-
am.200°C	97,5	139	14,7	44,3	0,991	0,993	-
am.1	50,5	148	18,5	4,94	0,901	0,911	98,2
am.2	47,7	140	24,4	3,31	0,859	0,887	84,8
am.3	44,2	131	29,0	2,67	0,755	0,846	77,5
am.4	41,8	127	32,9	2,30	0,660	0,752	72,6
am.Final	40,5	121	36,0	2,03	0,576	0,625	68,0

Para finalizar, na Tabela 4-11 são apresentados os resultados obtidos para o produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil*.

Tabela 4-11 - Caracterização do produto de 100 % colofónia de *tall-oil* (E121).

Amostra	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Ponto de Turvação	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n_1	n_2	Índice de Etanol (mL)
am.160°C	169,7	-	-	-	-	-	-
am.180°C	74,7	9	-	-	-	-	-
am.200°C	96,0	139	67,1	15,2	0,974	0,986	-
am.1	51,1	153	18,7	4,49	0,895	0,908	94,3
am.2	47,5	145	27,3	2,99	0,803	0,872	82,9
am.3	47,0	140	31,7	2,58	0,698	0,820	79,1
am.Final	44,7	137	35,9	2,26	0,626	0,702	74,6

Uma das estratégias de monitorização de reações de polimerização mais regularmente usadas na prática baseia-se na análise reológica do polímero ao longo do tempo de reação. Esta análise, quando conduzida para extrair informação sobre a cinética de reação, tem o nome de reocinética e explora o facto do peso molecular médio da cadeia polimérica aumentar à medida que a reação decorre, o que por sua vez conduz ao aumento da viscosidade (Malkin, et al., 1996). Assim a monitorização da reação é feita indiretamente com base na monitorização da viscosidade. Naturalmente, que o estudo reológico dos polímeros permite obter informação relevante referente à viscosidade e aos módulos elástico e viscoso, G' e G'' , respetivamente.

De referir que, a viscosidade das amostras em causa foi medida através de soluções diluídas. Isto é, os produtos em estudo foram previamente diluídos num tipo de óleo mineral. Neste contexto, importa ressaltar que a viscosidade determinada não é efetivamente a viscosidade do polímero, mas antes a viscosidade de uma solução oleosa do polímero. No entanto, e tendo em conta que o método assegura que todas as amostras são tratadas da mesma forma (ver secção 3), os resultados obtidos são passíveis de comparação. Uma característica da utilização das soluções oleosas é o facto da viscosidade ser consideravelmente superior à do solvente puro, devendo-se isto à grande diferença de tamanho entre as moléculas de polímero e as de solvente (Reolon, 2011).

Analisando as tabelas anteriores (Tabela 4-9, Tabela 4-10 e Tabela 4-11) verifica-se, pelos valores obtidos para o índice de comportamento do escoamento (n_1 e n_2), que os três tipos de derivados fenólicos de colofónia usados, após diluição em óleo, são considerados fluidos não-Newtonianos, pois o valor de n é inferior a 1. Na prática e tendo em conta os resultados obtidos, é expectável que à medida que a reação decorre e se formam cadeias de maior peso molecular, ocorra ainda um maior afastamento relativamente ao regime Newtoniano. De facto, é expectável que o valor de n diminua ao longo da reação.

Analisando a $\tan(\delta)$ enquanto quantificação da razão dos módulos viscoso e elástico, constata-se que esta tende a diminuir com o aumento do tempo de reação. A $\tan(\delta)$ é equivalente ao fator de perda do material e pode ser calculada pela equação (4.1). De referir que, G' é considerado o módulo elástico (ou de armazenamento) e G'' é considerado o módulo viscoso (ou de dissipação) (Burgardt, 2012).

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (4.1)$$

Assim, se um fluido é puramente viscoso (líquido perfeito), o ângulo de fase δ é de 90° . Por outro lado, se um sólido é puramente elástico (sólido perfeito), então o ângulo de fase δ é igual a 0° (Burgardt, 2012). De referir que, a $\tan(\delta)$ foi medida à frequência 10,0 Hz. Conhecendo os parâmetros G' e G'' , bem como, a $\tan(\delta)$ torna-se possível determinar o ângulo de fase δ . Os valores obtidos para os três produtos em estudo encontram-se listados na Tabela 4-12. Da Tabela 4-12, verifica-se que todas as amostras apresentam um comportamento mais viscoso que elástico. Conclui-se que à medida que o tempo de reação aumenta, a $\tan(\delta)$ vai diminuindo. Analisando a sequência de dados, verifica-se que ambos os módulos aumentam durante esta fase, embora o módulo elástico aumente mais em termos relativos. Este facto conduz a que a $\tan(\delta)$ diminua.

Tabela 4-12 - Módulo elástico (G'), módulo viscoso (G'') e ângulo de fase (δ) obtidos para os três produtos em estudo.

Produto	Parâmetros	Amostras				
		am.1	am.2	am.3	am.4	am.Final
100 % colofônia de goma	G' (Pa)	186	234	372	419	437
	G'' (Pa)	807	779	869	858	855
	δ (°)	76,9	73,1	66,5	63,4	63,0
50 % colofônia de goma + 50 % colofônia de <i>tall-oil</i>	G' (Pa)	146	246	313	362	412
	G'' (Pa)	719	815	834	833	835
	δ (°)	78,6	73,2	69,5	66,5	63,8
100 % colofônia de <i>tall-oil</i>	G' (Pa)	155	278	337		399
	G'' (Pa)	696	832	868		904
	δ (°)	77,4	71,5	68,8		66,1

A análise baseada no comportamento dos módulos de escoamento pode ser aprofundada com os resultados referentes às outras propriedades físico-químicas, que igualmente evidenciam a dinâmica já antevista. Assim, com o intuito de se comparar mais facilmente o desempenho dos três produtos ao longo da reação, analisou-se o comportamento das propriedades (viscosidade, ponto de turvação, índice de acidez e índice de etanol) ao longo do tempo de reação, como se pode ver na Figura 4-7.

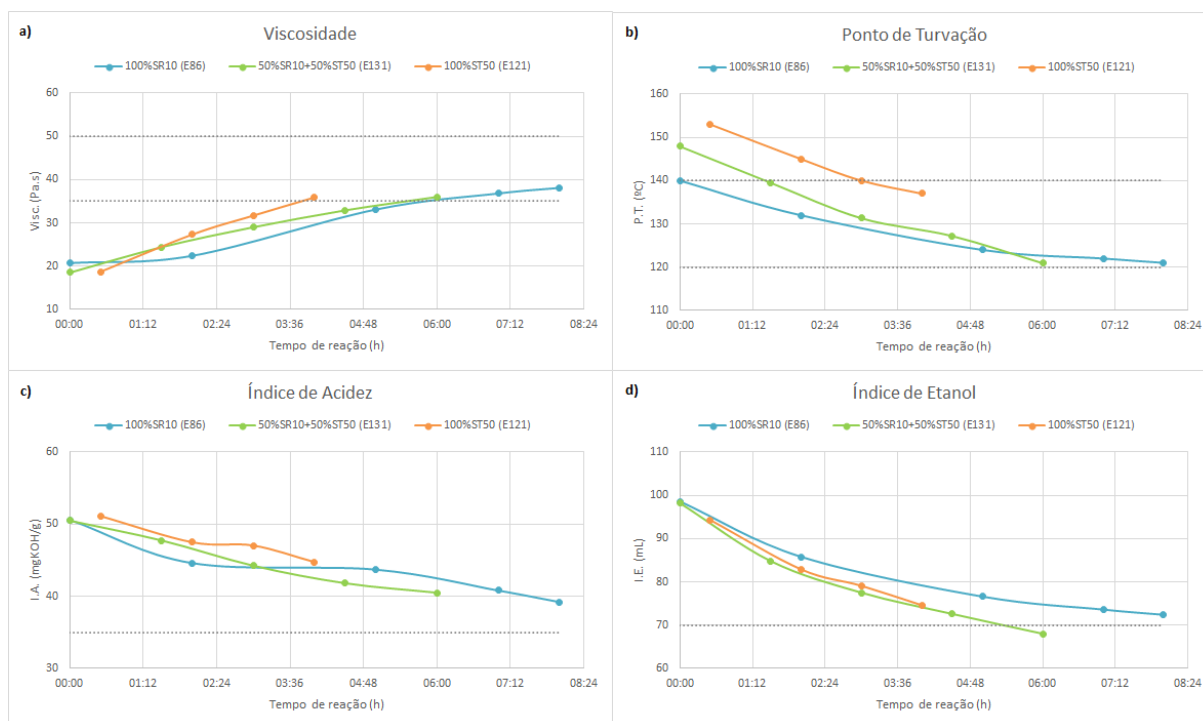


Figura 4-7 - Resultados obtidos nas análises físico-químicas dos três produtos em estudo. a) viscosidade; b) ponto de turvação; c) índice de acidez; d) índice de etanol.

Na Figura 4-7 a) é possível comparar a viscosidade das várias amostras para os três produtos. Ao analisar os valores para as amostras finais verifica-se que todas se encontram dentro das especificações (representadas pelas linhas a tracejado), sendo que o produto composto por 100 % de colofónia de goma necessitou de mais tempo de reação para as atingir, enquanto que o produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil* necessitou de menos tempo. Comparando a viscosidade conclui-se que esta é um parâmetro que aumenta com o tempo de reação, comprovando-se assim que o tamanho da cadeia polimérica aumenta à medida que a reação vai progredindo, como seria esperado. Relativamente ao produto baseado em 100 % de colofónia de goma, verifica-se um aumento significativo da viscosidade na amostra 3. Isto ocorreu devido a se ter efetuado uma ação corretiva na temperatura, passando esta de 260 °C para 250 °C. Esta ação teve como intuito, de facto, aumentar a viscosidade, comprovando-se, assim, que cumpriu o seu objetivo. Sem esta ação corretiva, provavelmente, a viscosidade deste produto não tinha atingido as especificações pretendidas.

Relativamente ao ponto de turvação das várias amostras referentes aos três produtos, comprova-se que em qualquer dos casos o valor final se encontra dentro das especificações, sendo que o produto baseado em 100 % de colofónia de goma se encontrava dentro das especificações do ponto de turvação logo na amostra 1, designada am.1 (0:00 h de reação). Sabendo que o ponto de turvação está relacionado com a compatibilidade da amostra em óleos minerais, pode-se concluir, por observação da Figura 4-7 b), que este vai diminuindo com o tempo de reação, o que significa que vai aumentando a compatibilidade com o óleo mineral usado.

Na Figura 4-7 c) é possível comparar, também, o índice de acidez ao longo do tempo para os três produtos. Conclui-se que este parâmetro diminui com o decorrer da reação. Tal seria já esperado, pois o grupo carboxílico presente nos ácidos resínicos reage com os álcoois adicionados originando ésteres. Assim, quanto mais baixo o índice de acidez, mais esterificado se encontra o produto. Ao analisar os resultados para as amostras finais verifica-se que não se encontram dentro das especificações, uma vez que o índice de acidez devia ser no máximo 35 mgKOH/g. A diferença não é, no entanto, muito relevante, visto que no produto formado a partir de 100 % de colofónia de goma o índice de acidez da amostra final foi de 39,2 mgKOH/g, no produto formado a partir de 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* foi de 40,5 mgKOH/g e no produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil* foi de 44,7 mgKOH/g.

Para concluir, na Figura 4-7 d), compara-se o índice de etanol das várias amostras dos três produtos, verificando-se que este também diminui com o decorrer da reação. Uma vez que o índice de etanol está relacionado com a polaridade das resinas, conclui-se que ao longo do tempo de reação a polaridade tende a diminuir, ou seja, tornam-se mais incompatíveis com o etanol. Isto acontece porque o etanol é uma molécula polar e a resina é fundamentalmente uma estrutura apolar. Assim, com o aumento do tempo de reação o produto vai-se tornando cada vez mais estruturado, ou seja, as cadeias vão-se tornando cada vez maiores e, por conseguinte, mais apolares. Ao analisar as amostras finais verifica-se que apesar de não se encontrarem

exatamente no valor da especificação (70 mL) encontram-se relativamente próximo, apresentando no produto formado a partir de 100 % de colofónia de goma um valor de 72,4 mL, no produto formado a partir de 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* um valor de 68,0 mL e no produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil* um valor de 74,6 mL.

Para além das análises efetuadas anteriormente, também se analisou o ponto de amolecimento e o resíduo de crivagem nas amostras finais dos três produtos em estudo, estando os resultados obtidos listados na Tabela 4-13.

Tabela 4-13 - Análise do ponto de amolecimento e do resíduo de crivagem nas amostras finais dos três produtos em estudo.

Produto	Ponto de Amolecimento (°C)	Resíduo de Crivagem (ppm)
100 % colofónia de goma	167,2	23
50 % colofónia de goma + 50 % colofónia de <i>tall-oil</i>	179,1	58
100 % colofónia de <i>tall-oil</i>	180,6	80

Da Tabela 4-13, verifica-se que o ponto de amolecimento do produto formado a partir de 100 % de colofónia de goma não se encontra dentro das especificações (ainda que a diferença para a especificação seja ligeira), pois o valor mínimo destas é 175 °C. Quando se compara o ponto de amolecimento obtido nas amostras de colofónia de diversas origens (Tabela 4-3) com o ponto de amolecimento obtido nos três produtos em estudo, ver Tabela 4-13, observa-se que para estes últimos ele é relativamente superior, cerca de 100 °C. Isto seria esperado, uma vez que os derivados fenólicos de colofónia têm um ponto de amolecimento mais elevado (Lopes, 2008), devido a maior complexidade da estrutura molecular.

Relativamente ao resíduo de crivagem, este é um método que consiste em determinar o conteúdo que não se dissolve em tolueno. A amostra é primeiramente dissolvida em tolueno e depois passada por um filtro que após secagem é pesado. Estas impurezas têm efeitos indesejáveis na superfície dos produtos em que são utilizadas, como sejam papel, tintas, adesivos, etc. Portanto, a quantidade de impurezas deve ser minimizada. Em todos os produtos em estudo, o resíduo de crivagem obtido é baixo, significando isto que os produtos possuem uma fração reduzida de impurezas. Contudo, nota-se um ligeiro incremento no teor de impurezas do produto formado a partir de 100 % colofónia de goma para o produto formado a partir de 100 % colofónia de *tall-oil*. Este facto pode ser explicado pelo facto do produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil* possuir maior quantidade de catalisador metálico. De frisar, que esta explicação é apenas uma possibilidade, pois o resíduo de crivagem pode estar associado a outros fatores, desde a limpeza do reator até à extensão da própria reação química.

Analisando o ponto de amolecimento e o resíduo de crivagem, verifica-se que ocorre um incremento dos valores de ambas as variáveis à medida que se aumenta o teor de colofónia de *tall-oil* nos produtos.

A análise da dinâmica da reação de esterificação foi até agora centrada no uso de propriedades reológicas (viscosidade e módulos de escoamento). Ora a viscosidade tem uma relação direta com o peso molecular médio da cadeia (M_w) e o peso molecular numérico médio (M_n) e repercute fundamentalmente valores médios da distribuição das entidades poliméricas formadas. De relembrar que, o peso molecular médio, é definido como a média ponderal dos pesos moleculares das macromoléculas existentes numa determinada massa de polímero; o peso molecular numérico médio, consiste na média aritmética dos pesos moleculares das macromoléculas contidas numa determinada massa de polímero e, a polidispersão (PD), consiste na razão entre o peso molecular médio e o peso molecular numérico médio (Fazenda, 2005).

É de notar que os derivados fenólicos de colofónia têm uma dada distribuição de pesos moleculares médios e médios numéricos em resultado de coexistirem cadeias de diferentes dimensões. Durante a reação, algumas das cadeias ligam-se a outras. Este fenómeno segue uma cinética que se aproxima à de primeira ordem, mas o processo pelo qual unidades poliméricas se ligam umas às outras é praticamente probabilístico. Em resultado do facto da colofónia ter a si associada uma distribuição e uma fenomenologia, que explica a ligação de diferentes cadeias ao longo da duração da reação, verifica-se que a distribuição de peso molecular médio e peso molecular numérico médio vai evoluindo. Sendo a viscosidade uma medida pontual, não tem em conta a distribuição de pesos moleculares, mas apenas o valor médio.

Com o intuito de estudar a dinâmica da distribuição de peso molecular resultante da reação usou-se cromatografia de permeação em gel (ver secção 3.2.4). De relembrar que, na cromatografia de permeação em gel as macromoléculas vão saindo de acordo com o seu tamanho, assim, torna-se fácil de entender como a forma dos picos está relacionada com a distribuição do peso molecular do polímero: quanto mais larga for a base, maior é a diferença de tamanho entre as moléculas (Fazenda, 2005).

Na Figura 4-8 são apresentadas as distribuições de peso molecular para as amostras do produto formado a partir de 100 % de colofónia de goma a 180 °C e 200 °C. De igual modo, na Figura 4-9 é apresentado o cromatograma obtido para a amostra recolhida após a condensação fenólica (am.180°C) e para a amostra recolhida após reação de ciclo adição (am.200°C), mas do produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*. Para concluir, na Figura 4-10 são apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras extraídas a 180 °C e a 200 °C do produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil*.

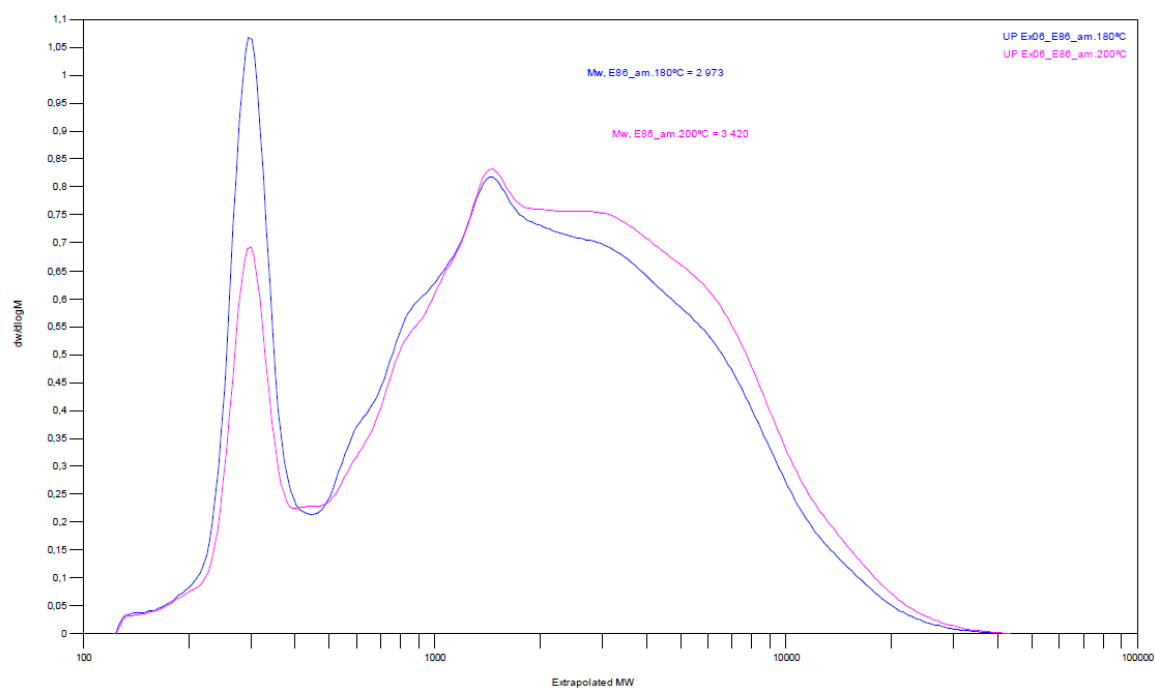


Figura 4-8 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 100 % colofónia de goma.

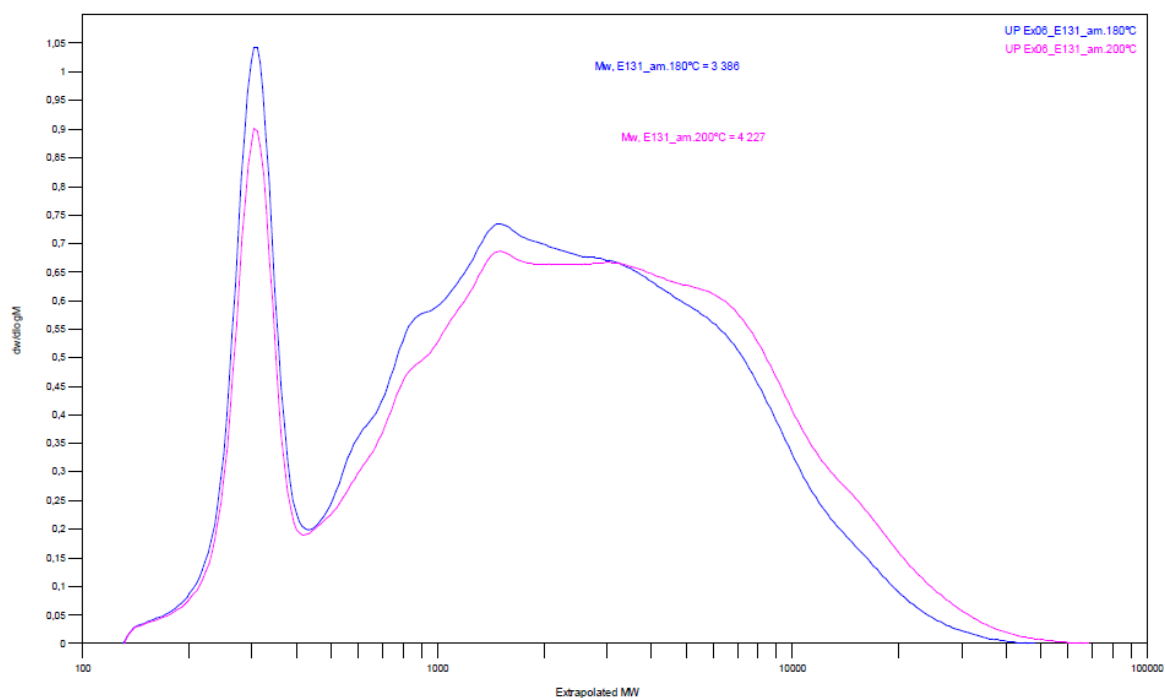


Figura 4-9 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*.

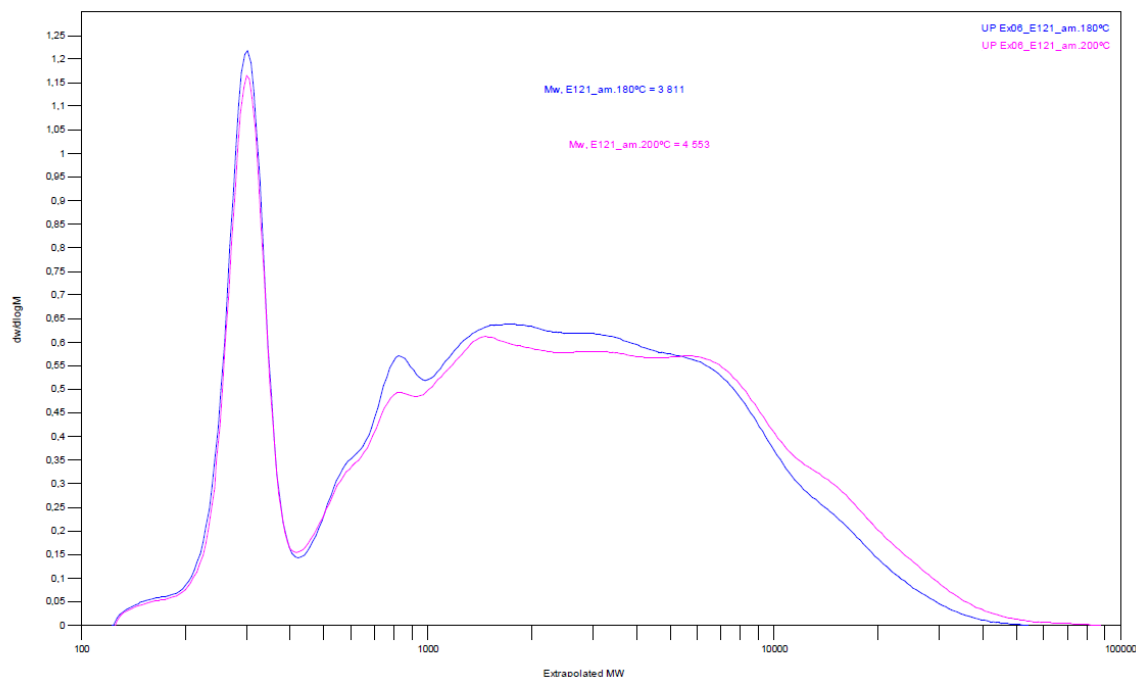


Figura 4-10 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras de 180°C e 200°C do produto composto por 100 % colofónia de *tall-oil*.

Ao analisar os cromatogramas das Figura 4-8, Figura 4-9 e Figura 4-10 verifica-se que a 180 °C existe um pico consideravelmente elevado, a cerca de 300 Da³, correspondente à colofónia. A seguir, em resultado da reação e do aumento da temperatura, as entidades com menos unidades monoméricas reagem e a sua fração diminui. Em contrapartida formam-se unidades poliméricas de maior cadeia pelo que a distribuição de frequências aumenta na zona de 3000 Da. Analisando somente o pico de colofónia, verifica-se que na Figura 4-10 a diferença entre a amostra extraída a 180 °C e a amostra dos 200 °C é mínima, principalmente quando comparada com o que acontece na Figura 4-8. Este facto pode estar relacionado com o consumo de colofónia na reação com o anidrido maleico (reação de ciclo adição *Diels-Alder*). No produto composto por 100 % de colofónia de goma, uma maior fração de colofónia reagiu no período de tempo que medeia 180 e 200 °C com o anidrido maleico, enquanto que no produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil* reagiu em muito pouca quantidade. A justificação para este facto pode residir no teor de ácido desidroabiético. Como a colofónia de *tall-oil* tem maior concentração de ácido desidroabiético e este ácido não possui um dieno de dupla conjugada (necessário para que ocorra a reação de ciclo adição de *Diels-Alder*), ao invés dos restantes ácidos resínicos do tipo abiético, este não vai reagir neste tipo de reação. Logo, a colofónia de *tall-oil* vai apresentar maior quantidade de colofónia por reagir ao fim do período que permitiu atingir 200 °C. Contudo, como estas amostras são pouco estruturadas, uma vez que ainda não sofreram esterificação, o peso molecular médio de ambas é relativamente próximo e pequeno.

³ Da (Dalton) – unidade do peso molecular (1 Da = 1 g/mol)

Na Figura 4-11 e na Figura 4-12 são apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % de colofónia de goma e do produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*, respetivamente.

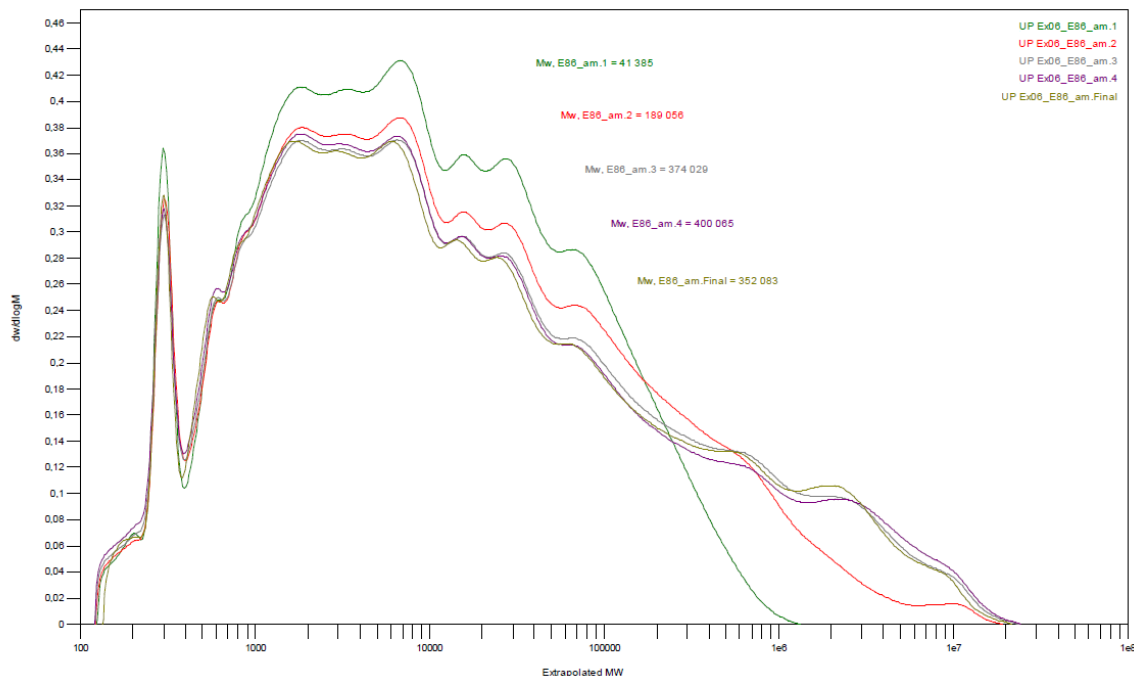


Figura 4-11 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % colofónia de goma.

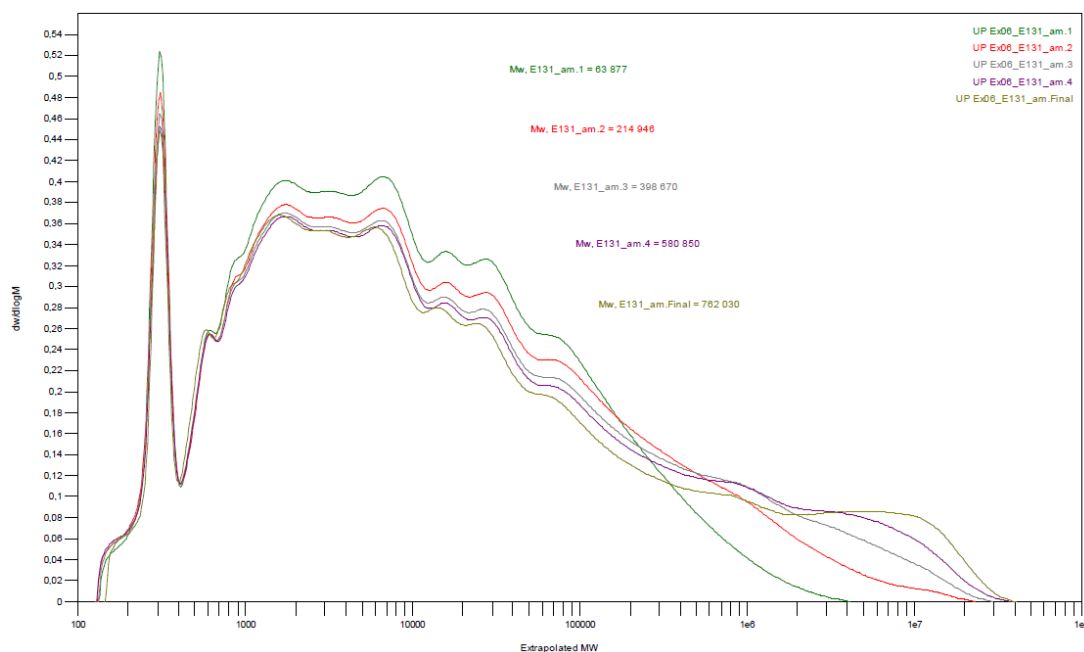


Figura 4-12 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*.

De igual modo, na Figura 4-13 são apresentados os cromatogramas obtidos para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil*.

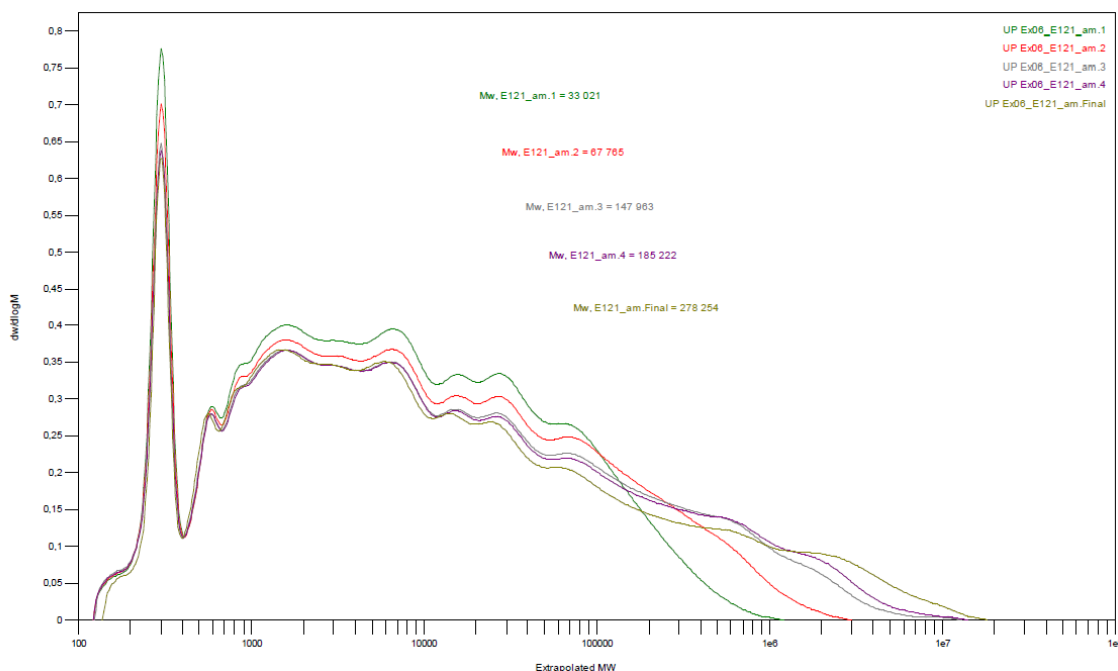


Figura 4-13 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras recolhidas após a esterificação do produto composto por 100 % colofónia de *tall-oil*.

Ao analisar os cromatogramas presentes das Figura 4-11, Figura 4-12 e Figura 4-13 verifica-se que todas as amostras apresentam o mesmo perfil, contudo o peso molecular médio varia significativamente de amostra para amostra. O peso molecular médio tem tendência para aumentar com o tempo da reação, uma vez que à medida que este aumenta as amostras tornam-se mais estruturadas. Assim, seria de esperar que a amostra 1 fosse a que possuisse menor peso molecular médio e a amostra final a que possuisse maior peso molecular médio. Contudo, no produto composto por 100 % de colofónia de goma (Figura 4-11) ao observar os cromatogramas constata-se que, de facto, a amostra 1 é a que tem menor Mw, mas a amostra final tem um peso molecular médio entre a amostra 2 e a amostra 3. Este facto pode estar associado com uma possível degradação da amostra final, apesar da viscosidade continuar a aumentar de amostra para amostra. Comparando as três figuras anteriores, destaca-se o facto de no produto composto por 100 % de colofónia de goma, o pico da colofónia ser inferior (em altura) aos restantes e no produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil* ser superior. Esta observação está relacionada com o consumo da colofónia, pois no produto formado por 100 % de colofónia de goma a colofónia reagiu em maior extensidade. Mais uma vez, esta observação se pode dever ao teor mais elevado de ácido desidroabiético, menos reativo devido ao anel benzénico, na colofónia de *tall-oil*. Tal observação está em sintonia com o facto da colofónia de goma ser potencialmente mais reativa em aplicações finais. Visualmente, conclui-se que, uma vez que se verifica uma redução da altura do pico de colofónia à medida que as amostras vão sendo

recolhidas, significa que com o decorrer da reação química a colofónia se vai consumindo. Contudo, ao analisar os valores obtidos pela curva referente ao pico da colofónia (área do cromatograma até 400 Da) de todas as amostras, verifica-se que na realidade a quantidade de colofónia presente nas amostras se mantém constante nas amostras am.1 até am.Final. Ou seja, não existe consumo desta após a reação de esterificação. Este ponto será analisado mais à frente.

Na Figura 4-14 pode-se observar os espectros de todas as amostras analisadas por GPC do produto composto por 100 % de colofónia de goma, sendo visível o abaixamento do pico de colofónia e a dispersão do peso molecular em resultado da reação. Analogamente, na Figura 4-15 e na Figura 4-16 são mostrados os espectros das amostras analisadas por GPC do produto formado por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* e do produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil*.

Através das Figura 4-14, Figura 4-15 e Figura 4-16 é possível comparar os espectros e as suas diferenças para as amostras recolhidas antes da esterificação e depois desta. Torna-se claro o aumento significativo do peso molecular médio após a esterificação, que tal como referido, se deve ao aumento da cadeia causado pela própria reação. Torna-se fácil tirar esta conclusão a partir da distribuição do peso molecular, pois comparando as amostras recolhidas antes da esterificação com as amostras recolhidas após a sua ocorrência, observa-se que as primeiras apresentam uma base mais estreita, enquanto que, as amostras recolhidas ao longo da polimerização, apresentam uma base cada vez mais larga, devido a um aumento significativo do peso molecular.

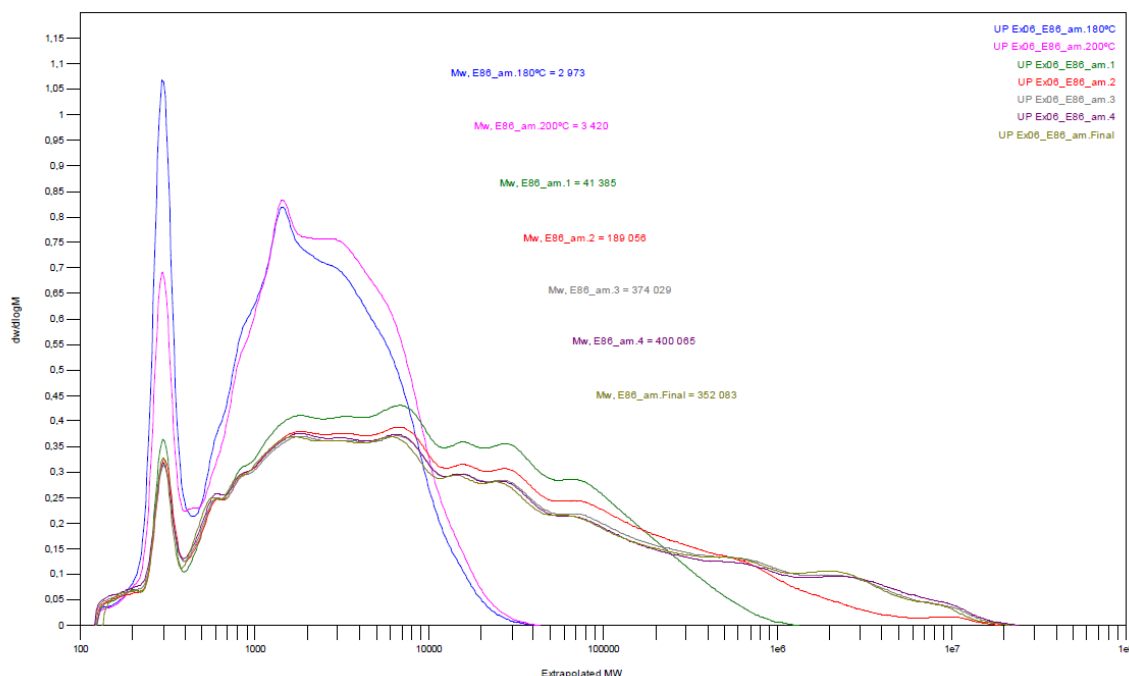


Figura 4-14 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 100 % colofónia de goma.

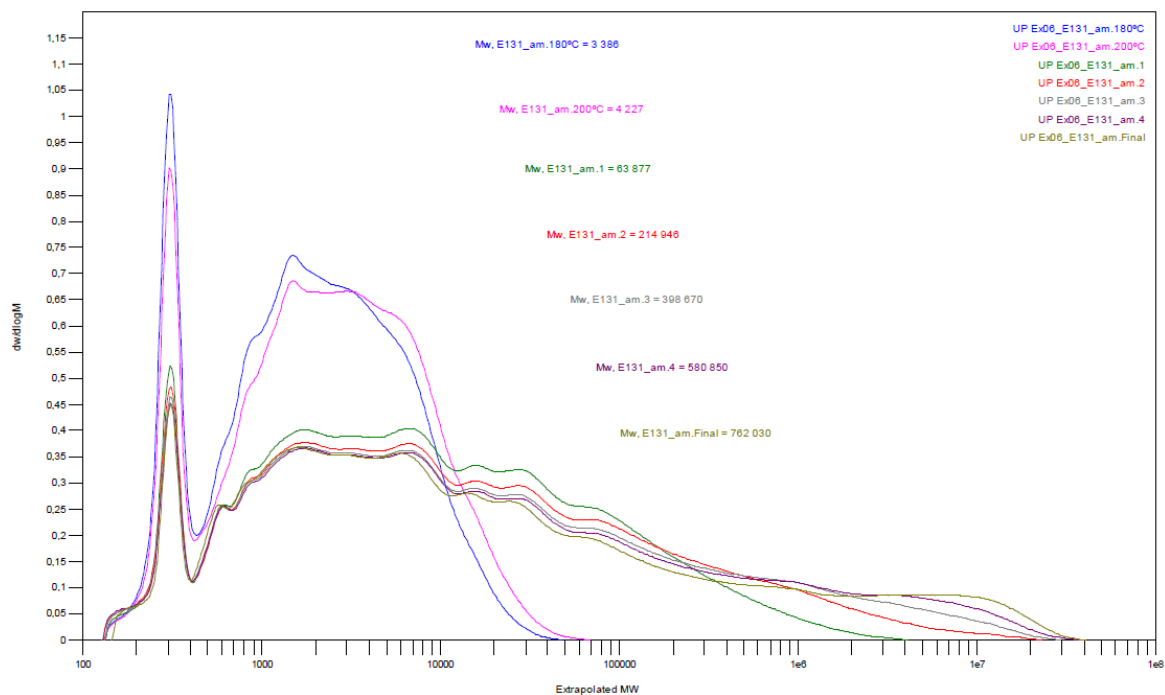


Figura 4-15 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 50 % colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*.

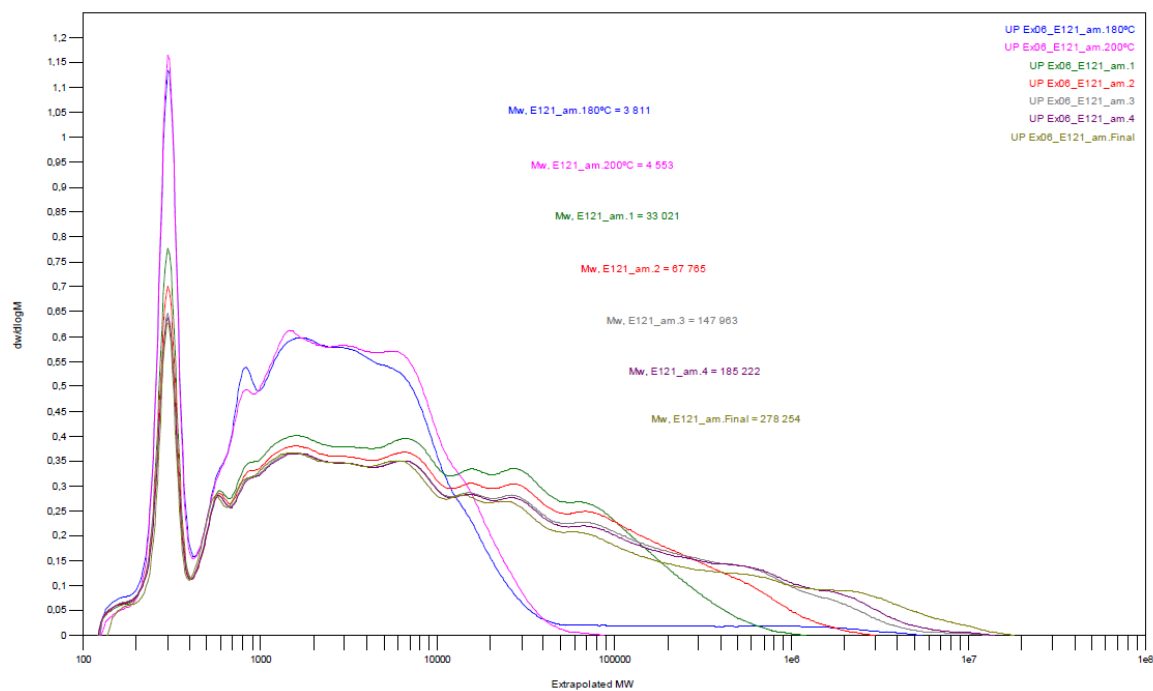


Figura 4-16 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras do produto composto por 100 % colofónia de *tall-oil*.

Analise-se agora a dinâmica do consumo da colofónia na esterificação. Assumindo que a concentração de colofónia é diretamente proporcional à área do pico da colofónia, que termina a 400 Da, é possível determinar um indicador do consumo deste constituinte ao longo da reação (Figura 4-17 a)). Mais, assumindo que a variação relativa da área do pico de colofónia em função do tempo é diretamente proporcional à velocidade de consumo de colofónia, torna-se possível comparar os três produtos (Figura 4-17 b)). Isto pode ser interpretado com base no método diferencial.

$$\frac{dC_{Colofónia}}{dt} \propto \frac{dA_{400}}{dt} \cong \frac{\Delta A_{400}}{\Delta t} \propto -r_{Colofónia} \quad (4.2)$$

Pela Figura 4-17 a), comprova-se o que se tem vindo a afirmar, isto é, no produto formado por 100 % de colofónia de goma existe uma maior reatividade e, portanto, um maior consumo de colofónia. Mais, constata-se que após a reação de esterificação não existe consumo de colofónia, ou seja, a colofónia que não reage durante a esterificação perde a capacidade para tal após esta fase. Contudo, verifica-se que no produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil* (E121) ainda existe reação da colofónia da am.1 (28,5 h) para a am.2 (30,0 h). Relativamente à velocidade de consumo de colofónia (Figura 4-17 b)) verifica-se que, de facto, a colofónia de goma é consumida mais depressa que a colofónia de *tall-oil*.

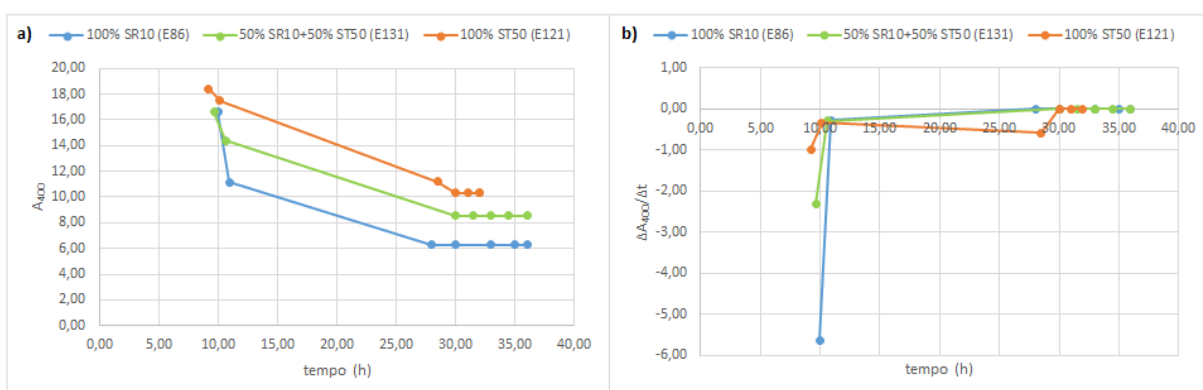


Figura 4-17 - Resultados obtidos para os três produtos em estudo. a) Consumo de colofónia ao longo da reação; b) Velocidade de consumo de colofónia ao longo da reação.

A Tabela 4-14 mostra os incrementos de reatividade estimados com base nas suposições anteriores. Note-se que se usou uma aproximação de diferenças finitas adiantadas para calcular $\Delta A_{400}/\Delta t$, como demonstrado na equação (4.3).

$$-r_{A_i} = \frac{\Delta A_{400}}{\Delta t} = \frac{A_{400,i+1} - A_{400,i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (4.3)$$

É notório que a reatividade da colofónia de goma é bastante maior no início que a de colofónia de *tall-oil*. Em resultado deste comportamento é perceptível que o produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil* tem uma maior fração de colofónia que não reagi.

Tabela 4-14 - Resultados obtidos para o consumo de colofónia e para a velocidade de consumo de colofónia ao longo da reação.

Amostra	100 % colofónia de goma (E86)			50 % colofónia de goma + 50% colofónia de <i>tall-oil</i> (E131)			100 % colofónia de <i>tall-oil</i> (E121)		
	Tempo de extração (h)	A ₄₀₀	$\frac{\Delta A_{400}}{\Delta t}$	Tempo de extração (h)	A ₄₀₀	$\frac{\Delta A_{400}}{\Delta t}$	Tempo de extração (h)	A ₄₀₀	$\frac{\Delta A_{400}}{\Delta t}$
am.180°C	9,97	16,61	-5,64	9,63	16,61	-2,32	9,20	18,41	-0,98
am.200°C	10,93	11,16	-0,29	10,60	14,37	-0,30	10,12	17,51	-0,34
am.1	28,00	6,29	0,00	30,00	8,53	0,00	28,50	11,22	-0,59
am.2	30,00	6,29	0,00	31,50	8,53	0,00	30,00	10,33	0,00
am.3	33,00	6,29	0,00	33,00	8,53	0,00	31,00	10,33	0,00
am.4	35,00	6,29	0,00	34,50	8,53	0,00			
am.Final	36,00	6,29	0,00	36,00	8,53	0,00	32,00	10,33	0,00

Na Figura 4-18 observam-se os cromatogramas das amostras finais dos três produtos em estudo.

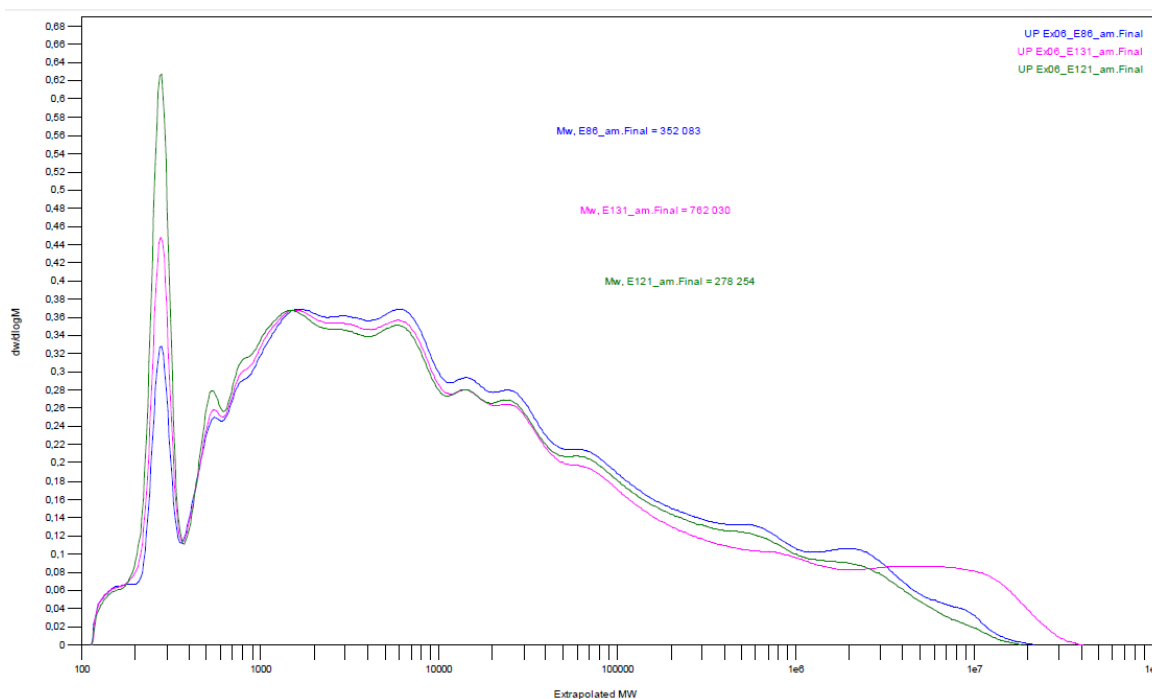


Figura 4-18 - Cromatograma da análise por GPC para as amostras finais dos três produtos.

Da análise da Figura 4-18, conclui-se que a amostra final do produto composto por 100% de colofónia de goma possui maior peso molecular médio quando comparada com o produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil*. No entanto, o produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* possui um peso molecular bem maior quando comparado com os restantes. A justificação para este facto é praticamente probabilística, pois parece que as unidades monoméricas que se ligam umas às outras neste produto, já possuem

alto peso molecular. Contudo, comparando os três produtos, ao analisar-se o pico da colofónia, verifica-se que à medida que se adiciona colofónia de *tall-oil* o pico desta tende a aumentar. Tal como já referido, a justificação para esta observação pode residir no facto de a colofónia de *tall-oil* possuir maior quantidade de ácido desidroabiético.

Para um melhor entendimento e comparação dos resultados que têm sido apresentados nos cromatogramas, são mostrados na Tabela 4-15 os valores de peso molecular médio, do peso molecular numérico médio e de polidispersão (PD), obtidos nas amostras dos três produtos em estudo.

Tabela 4-15 - Valores de Mw, de Mn e de PD obtidos para as amostras dos três produtos em estudo.

Produto	Parâmetros	Amostra						
		am.180°C	am.200°C	am.1	am.2	am.3	am.4	am.Final
E86	Tempo de reação (h)			00:00	02:00	05:00	07:00	08:00
	Mw (g/mol)	2 973	3 420	41 385	189 056	374 029	400 065	352 083
	Mn (g/mol)	910	1 092	1 796	1 865	1 857	1 787	1 676
	PD	3,27	3,13	23,04	101,37	201,42	223,87	210,07
E131	Tempo de reação (h)			00:00	01:30	03:00	04:30	06:00
	Mw (g/mol)	3 386	4 227	63 877	214 946	398 670	580 850	762 030
	Mn (g/mol)	949	1 057	1 607	1 679	1 695	1 743	1 552
	PD	3,57	4,00	39,75	128,02	235,20	333,25	491,00
E121	Tempo de reação (h)			00:30	02:00	03:00		04:00
	Mw (g/mol)	3 811	4 553	67 765	147 963	185 222		278 254
	Mn (g/mol)	906	947	1 385	1 414	1 456		1 350
	PD	4,21	4,81	48,93	104,64	127,21		206,11

Analisando a Tabela 4-15, o que ressalta à vista, é o facto dos valores de Mw aumentarem ao longo da reação. No entanto, verifica-se uma descontinuidade entre os valores das amostras recolhidas antes da esterificação (amostras dos 180 °C e dos 200 °C) e os das amostras recolhidas após esta. Constata-se que, as amostras recolhidas antes da esterificação apresentam maior variação relativa do peso molecular numérico médio, enquanto que, as amostras recolhidas ao longo da polimerização apresentam maior variação relativa do peso molecular médio, como se pode comprovar na Tabela 4-16. As amostras recolhidas antes da esterificação são compostas por macromoléculas de menor peso molecular e as amostras recolhidas após a esterificação são compostas por moléculas de maior peso molecular e em maior quantidade. Em contrapartida, o facto das amostras recolhidas ao longo da polimerização apresentarem maior variação relativa de Mw e da polidispersão aumentar com a polimerização, significa que o polímero se vai tornando cada vez menos homogéneo, isto é, o polímero vai tendo, na sua formação, cada vez mais macromoléculas de peso molecular diferente. Este aumento

significativo nos valores de polidispersão já era esperado, uma vez que, ao longo da reação, os polímeros apresentam uma curva cada vez mais larga de distribuição do peso molecular (Fazenda, 2005). Isto significa que, quanto mais larga a curva, maior o peso molecular das entidades.

Tabela 4-16 - Variação relativa do Mw e do Mn das amostras dos três produtos em estudo.

Produto	Variação	am.180°C – am.200°C	am.200°C – am.1	am.1 – am.2	am.2 – am.3	am.3 – am.4	am.4 – am.Final
E86	Variação relativa do Mw	15,04	1110,09	356,82	97,84	6,96	-11,99
	Variação relativa do Mn	20,00	64,47	3,84	-0,43	-3,77	-6,21
E131	Variação relativa do Mw	24,84	1411,17	236,50	85,47	45,70	31,19
	Variação relativa do Mn	11,38	52,03	4,48	0,95	2,83	-10,96
E121	Variação relativa do Mw	19,47	1388,36	118,35	25,18		50,23
	Variação relativa do Mn	4,53	46,25	2,09	2,97		-7,28

Observando a Tabela 4-15, verifica-se que apesar de todos os produtos estarem dentro das especificações, tiveram necessidade de diferentes tempos de reação para lá chegar. Isto é, o produto composto por 100% de colofónia de goma necessitou de 8 h de reação, enquanto que, o produto composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* apenas necessitou de 4 h. Como tal, as amostras dos produtos não foram recolhidas aos mesmos tempos de reação.

Apesar do valor de Mw ser muito mais significativo que o valor de Mn, a caracterização de um polímero só é completa quando se relacionam os valores dos pesos moleculares médios (Mn e Mw) com a respetiva polidispersão. E, por isso, é necessário ter em conta que todos estes parâmetros influenciam as propriedades do polímero, a solubilidade, a reologia, entre outras (Fazenda, 2005). Assim, com base nos valores obtidos para a viscosidade, pode-se assumir que esta está relacionada com o peso molecular médio, pois à medida que a viscosidade aumenta, o peso molecular médio também aumenta (Leach, 1988).

4.3. Testes de aplicações de derivados fenólicos de colofónia (aplicações)

Nesta secção os derivados fenólicos de colofónia produzidos e caracterizados na secção 4.2. são usados para o desenvolvimento de produtos finais, os quais são analisados de modo a verificar-se se as colofónias de goma têm alguma vantagem face às de *tall-oil* ao nível das aplicações.

As principais aplicações de derivados fenólicos de colofónia são as tintas de impressão *off-set*. As tintas são compostas, principalmente, por quatro componentes: resina, pigmento, aditivo e solvente. Cada componente possui uma função diferente na tinta. A resina confere flexibilidade, brilho, secagem, dureza, aderência e resistência. Por sua vez, o pigmento contribui para o endurecimento da película, para o brilho, para a resistência à abrasão e à radiação ultravioleta.

O aditivo tem a função de anti-sedimentante, nivelante e antiespumante, enquanto o solvente contribui para o ajuste de viscosidade e para o controlo de fluidez/secagem (Fazenda, 2005).

Com o objetivo de testar o impacto dos produtos criados nas aplicações finais, transformaram-se os derivados fenólicos de colofónia em pré-tintas. Para tal, foi necessário adicionar algumas matérias-primas às amostras finais de cada produto e preparar-se a nova mistura como se fosse um verniz (ver secção 3.2.2.1). As pré-tintas criadas são compostas pela amostra final do produto em estudo, um hidrocarboneto, um óleo mineral, óleo de soja e, finalmente, por um estabilizador.

Após o cozimento da pré-tinta esta foi caracterizada, tendo-se analisado os seguintes parâmetros: viscosidade, ponto de turvação e índice de etanol. Para além destas análises e por forma a caracterizá-la relativamente a propriedades críticas ao nível da impressão e aderência, ainda se procedeu à medição de *tack* e *water pick-up*. Note-se que estas propriedades se assumem como cruciais ao nível do produto final, e por isso, são requisitos dos clientes.

Numa primeira instância, tendo como base o produto composto por 100 % de colofónia de goma, foi-se criando pré-tintas, a partir deste, com várias formulações, até se encontrar uma que permitisse que os produtos obtidos se encontrassem dentro das especificações, que podem ser consultadas na Tabela 4-17. Assim que se encontrou a formulação que o garantia, procedeu-se à produção das pré-tintas de cada um dos produtos formados. Os resultados obtidos para os três produtos em estudo são mostrados na Tabela 4-18.

Tabela 4-17 - Especificações para as pré-tintas.

Viscosidade (Pa.s)	Ponto de Turvação (°C)
Min. 20	80 - 95

Tabela 4-18 - Resultados obtidos para as pré-tintas provenientes dos três produtos em estudo.

Amostra	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n_1	n_2	Ponto de Turvação (°C)	Índice de etanol (mL)
100% SR10 (E86)	22,7	2,06	0,6384	0,7498	97	52,8
50% SR10 + 50% ST50 (E131)	22,4	2,03	0,6009	0,7143	87	52,5
100% ST50 (E121)	18,4	2,61	0,7049	0,7999	99	50,3

Analisando a Tabela 4-18 comprova-se que, quer o produto composto por 100 % de colofónia de goma, quer o produto composto por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* se encontram dentro das especificações e que o produto formado a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil*, apesar de não estar dentro das especificações, não se encontra muito afastado destas. A partir da análise da tabela pode-se constatar que, quando se substitui

colofónia de goma por colofónia de *tall-oil*, a viscosidade da pré-tinta diminui cerca de 4,3 Pa.s. Estudando o ponto de turvação, verifica-se que o produto formado por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* em relação ao produto formado por 100 % de colofónia de goma diminui cerca de 10 °C, o que significa que a solubilidade deste produto em relação aos restantes aumenta. Em relação ao índice de etanol, este mantém-se praticamente constante, significando que a polaridade das pré-tintas não é influenciada pela alteração da colofónia.

As pré-tintas em causa foram analisadas relativamente às propriedades de aderência em regimes de diversas frequências. A análise de *tack* e *water pick-up* baseou-se na execução de quatro programas distintos, três deles para o *tack*. Os programas definem sucessivos regimes de teste em que se varia o tempo e a frequência com que as superfícies contactam. Os programas escolhidos são os vulgarmente usados pela *United Resins* para produtos similares. Os programas utilizados para a análise de *tack* e *water pick-up*, assim como os seus parâmetros e as suas etapas, encontram-se apresentados nas Tabela 7-2 e Tabela 7-3, na secção Anexos.

O *tack* é um parâmetro de suma importância em tintas de impressão *off-set*, as quais requerem alta aderência, ou seja, elevados valores de *tack*. O *tack* é afetado por diversas propriedades, entre elas, a viscosidade da tinta, a velocidade de rotação dos rolos no teste e a espessura da camada de tinta. Em geral, quando a velocidade de rotação dos rolos e a viscosidade da tinta aumentam, a aderência aumenta e, quando a espessura da camada da tinta diminui, a aderência desta aumenta (Izdebska, et al., 2015).

Para uma melhor comparação do comportamento das três pré-tintas criadas, analisem-se os dados da Figura 4-19, obtidos pela análise *tack* e *water pick-up*. Note-se que, por forma a analisar as diferenças de comportamento das várias pré-tintas, se efetuaram três testes para cada amostra, o que permitiu calcular os desvios padrão associados a cada uma e a cada tempo. Por sua vez, os desvios padrão permitem avaliar a significância estatística da hipótese das amostras serem diferentes.

Analisando os resultados obtidos, na Figura 4-19, para o programa *Example 1* verifica-se que a aderência (quantificada pelo *tack*) não se altera muito ao longo do teste, isto porque a velocidade de rotação dos rolos a partir do primeiro minuto é sempre a mesma. Assim, com base no que foi referido anteriormente e nos valores apresentados na Tabela 4-18, constata-se que o produto composto por 100 % de colofónia de goma é o que possui maior viscosidade e, por conseguinte, é o que conduz a valores mais elevados de *tack*. Contudo, quando se compara os produtos nos extremos, observa-se que estes não apresentam valores discrepantes entre si, diferindo apenas, no máximo, em cerca de 16 N/m, o que mitiga as diferenças. Ainda assim, as diferenças são estatisticamente significativas e indiciam que a colofónia de goma produz pré-tintas com maior *tack*.

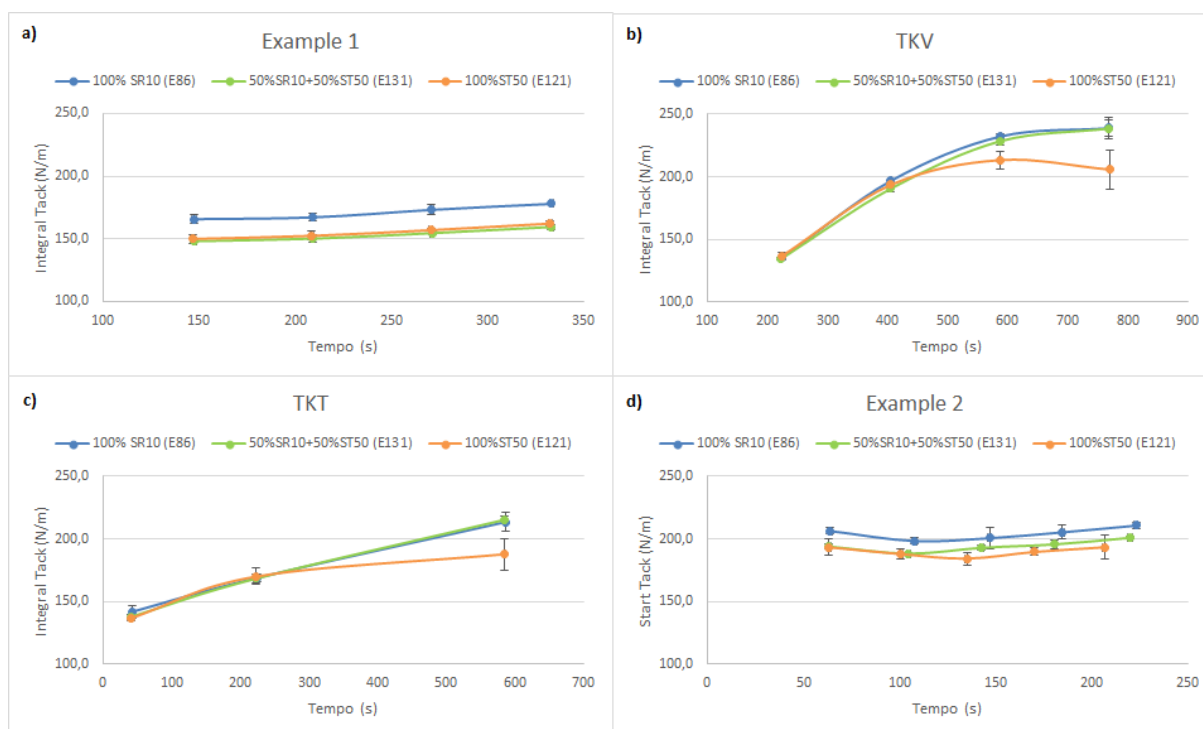


Figura 4-19 - Resultados obtidos pela análise *tack* e *water pick-up* de acordo com diferentes programas (ver Anexos). a) *Example 1*; b) *TKV*; c) *TKT*; d) *Example 2*. As barras verticais correspondem a \pm desvio padrão com o tamanho da amostra igual a 3.

Por sua vez, analisando os resultados obtidos com os programas *TKV* e *TKT*, comprova-se que quando a velocidade de rotação dos rolos aumenta, aumenta a aderência. No programa *TKT* confirma-se que o produto com maior viscosidade é o produto que apresenta maiores valores de *tack*. As diferenças obtidas para os valores de *tack* dos vários produtos no programa *TKV* e *TKT* são significativas a partir de cerca de 600 s no programa *TKV* e de 400 s no programa *TKT* e, mais uma vez, a pré-tinta baseada em colofónia de goma denota vantagem.

Relativamente à análise de *water pick-up*, feita com base no programa *Example 2*, observa-se que esta não sofre grande alteração ao longo do programa. Contudo, verifica-se que o facto de estar a ser adicionada água à tinta, faz com que a aderência reduza ligeiramente no início, recuperando de seguida. Ainda assim se notam diferenças estatisticamente significativas, com a colofónia de goma denotando vantagens.

Em suma, analisando os quatro programas da análise *tack* e *water pick-up*, verifica-se que a aderência das pré-tintas é influenciada pelo derivado fenólico de colofónia, apesar de, em alguns programas, a diferença se manifestar apenas para tempos elevados. Apesar de tudo, a pré-tinta obtida a partir de colofónia de goma, denota vantagens significativas em termos de aderência.

Numa segunda instância, tendo como base as especificações apresentadas na Tabela 4-17 procedeu-se à formulação de uma nova pré-tinta com base em derivado fenólico de colofónia

composto por 100 % de colofónia de *tall-oil* de modo a atingir-se as especificações, uma vez que o produto E121 não se encontrava em conformidade com estas e, por isso, não apresentava potencialidade de comercialização. Isto foi feito de forma iterativa e na Tabela 4-19 são apresentados os valores obtidos para as propriedades físicas deste novo produto, designado E121 b.

Tabela 4-19 - Resultados obtidos para a pré-tinta proveniente do produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil*, após reformulação.

Amostra	Viscosidade (Pa.s)	$\tan(\delta)$	n_1	n_2	Ponto de Turvação (°C)	Índice de etanol (mL)
100% ST50 (E121 b)	20,3	2,50	0,6780	0,7774	94	61,4

Como se pode observar, a pré-tinta obtida já tem as especificações pretendidas, ainda que o índice de etanol apresente um valor superior quando comparado com os das amostras originais (Tabela 4-18). Isto significa que com o acerto da formulação a polaridade aumentou. As alterações efetuadas na formulação estão enunciadas na Tabela 4-20. De referir que estas alterações foram feitas de modo iterativo, gerando sucessivas formulações até se obter um produto satisfatório.

Tabela 4-20 - Alterações efetuadas na formulação para se obter as especificações.

Amostra	Tipo de alteração efetuada em relação à formulação que serviu de base para o E86
100% ST50 (E121 b)	↗1,6 % do produto E121; ↘2,0 % de hidrocarboneto (ficando assim com uma totalidade de 0 %); ↘2,5 % de óleo mineral; ↗2,9 % de óleo de soja

Tal como anteriormente, procedeu-se à análise comparativa do *tack* e *water pick-up* das três pré-tintas que estão dentro das especificações (E86, E131 e E121 b). Ou seja, comparou-se o desempenho das pré-tintas com as especificações pretendidas analisadas anteriormente, juntamente com a pré-tinta obtida com a nova formulação, formada a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil*. Os resultados são apresentados na Figura 4-20. Após a análise da Figura 4-20, constata-se que as conclusões a serem tiradas são semelhantes às retiradas a partir da Figura 4-19. Isto acontece porque, apesar de um acerto na formulação, E121 b, este não foi muito significativo, uma vez que os valores obtidos antes do acerto não se encontravam muito distantes dos pretendidos. Por esse motivo, verifica-se que o produto composto por 100 % de colofónia de goma continua a ser o que possui maiores valores de *tack*, visto que, continua a ser o que possui maior viscosidade. No entanto, ao analisar-se os resultados obtidos com os programas *TKV* e *TKT*, verifica-se que a pré-tinta proveniente do produto formado por 100 % de colofónia de *tall-oil*, após reformulação, aumentou a aderência, principalmente na parte final do programa, o que se traduziu numa diminuição na diferença máxima obtida entre os produtos extremos. No programa *Example 1* verifica-se que a pré-tinta obtida a partir de colofónia de

goma é ainda vantajosa em termos de *tack*, o que ocorre também para o *water pick-up* (*Example 2*). Quanto aos programas *TKV* e *TKT*, revelam que a pré-tinta proveniente do produto E121 b (obtido a partir de colofónia de *tall-oil*) tem agora propriedades próximas das obtidas para a pré-tinta baseada em colofónia de goma. No entanto, apesar de agora a pré-tinta formada por 100 % de colofónia de goma não evidenciar vantagens tão significativas, continua a ser vantajosa.

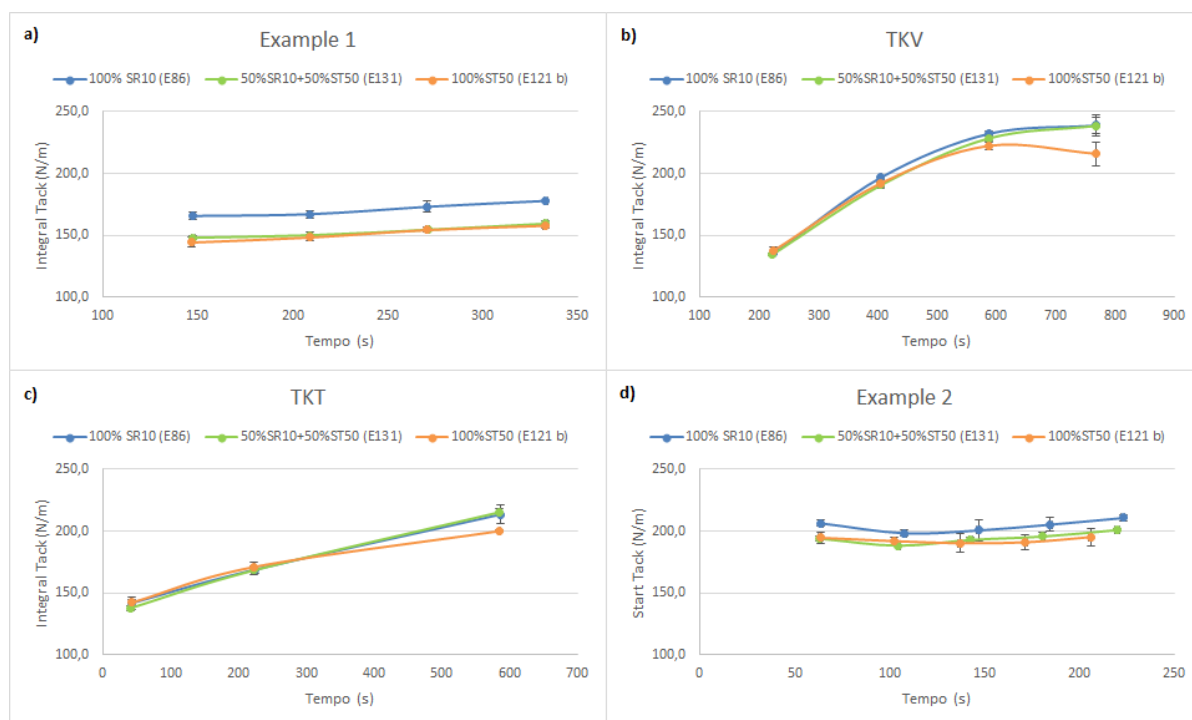


Figura 4-20 - Resultados obtidos pela análise *tack* e *water pick-up*, de acordo com diferentes programas (ver Anexos), para as pré-tintas dentro das especificações. a) *Example 1*; b) *TKV*; c) *TKT*; d) *Example 2*.

Analisando apenas os resultados dos programas *Example 1* e *Example 2* e, tendo como referência a pré-tinta formada a partir de 100 % de colofónia de *tall-oil* (E121 b), é possível determinar a variação de aderência que as restantes pré-tintas apresentam relativamente a esta. Assim, analisando a Tabela 4-21 comprova-se que, no programa *Example 1*, a pré-tinta formada por 100 % de colofónia de goma (E86), apresenta um acréscimo de cerca de 13 % de aderência e, a pré-tinta formada por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*, apresenta um acréscimo de apenas de 2%, quando comparadas com a pré-tinta formada por 100 % de *tall-oil* (E121 b). Isto reforça a ideia de que, em termos de aderência (no programa *Example 1*), a colofónia de goma é vantajosa à colofónia de *tall-oil*. Por sua vez, no programa *Example 2*, apesar de se continuar a observar um acréscimo de aderência relativamente à pré-tinta formada por 100 % de colofónia de *tall-oil*, este é menor ao verificado no programa *Example 1*. A pré-tinta formada por 100 % de colofónia de goma mostra um acréscimo de cerca de 6 % e a pré-tinta formada por 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil* um de 1 %.

Tabela 4-21 - Variação da aderência das pré-tintas tendo como referência a pré-tinta formada a partir de 100 % de colofônia de *tall-oil* (E121 b).

Programa	Tempo (s)	Aderência da pré-tinta E121 b (N/m)	Aderência da pré-tinta E86 (N/m)	Variação da aderência da pré-tinta E86 (%)	Aderência da pré-tinta E131 (N/m)	Variação da aderência da pré-tinta E131 (%)
<i>Example 1</i>	147	144,2	165,8	14,98	148,1	2,73
	209	148,3	167,1	12,72	150,2	1,28
	271	154,3	173,2	12,22	154,6	2,68
	333	157,8	177,9	12,78	159,5	1,08
<i>Example 2</i>	64	194,7	206,3	5,99	194,0	-0,34
	105	192,0	198,3	3,30	188,3	-1,91
	142	190,3	200,7	5,43	193,0	1,40
	197	191,0	205,3	7,50	195,7	2,44
	202	195,3	210,7	7,85	201,0	2,90

Com base nas três formulações que permitem atingir as especificações, bem como, nas alterações que se efetuaram para se conseguir obter a pré-tinta baseada em colofônia de *tall-oil* dentro das especificações, é possível realizar um estudo sumário dos custos associados a cada um dos produtos em conformidade. Assim, numa primeira instância, determinou-se o preço unitário de produção de cada um, usando como único referencial o custo da matéria-prima. Esta análise sendo simplista e não tendo em conta o impacto dos custos processuais das alterações de processo a levar a cabo, visa meramente estabelecer uma comparação baseada na matéria-prima. Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4-22.

Analisando a Tabela 4-22, verifica-se que o derivado fenólico de colofônia formado por 100 % de colofônia de goma é mais caro que o derivado fenólico de colofônia formado por 100 % de colofônia de *tall-oil* (10,46 %) e, como seria esperado, isso traduz-se no maior custo das pré-tintas (6,21 %). Mais, se se tiver em conta a duração da reação dos três produtos (Tabela 4-15), verifica-se que, para além do produto formado por 100 % de colofônia de *tall-oil* ser o produto mais barato, também é o que necessita de menos tempo de reação (metade do tempo de reação do produto formado por 100 % de colofônia de goma), o que potencialmente acarreta menor custo energético.

Analisando apenas o produto composto por 100 % de colofônia de *tall-oil*, verifica-se que o acerto que se efetuou para que os parâmetros se encontrassem de acordo com as especificações, fez com que o custo da pré-tinta baixasse significativamente, o que confere uma vantagem em relação aos restantes produtos. Apesar de tudo, nesta análise, não foram tidos em conta o impacto das alterações na reatividade da pré-tinta, nem as diferenças entre os produtos originados por diferentes derivados fenólicos de colofônia ao nível da aderência.

Tabela 4-22 - Análise de custos para produtos.

Amostra	Custo do derivado fenólico de colofónia (€/kg)	Custo da pré-tinta (€/kg)	Variação do preço de derivado fenólico de colofónia (%)	Variação do preço da pré-tinta (%)
100% SR10 (E86)	1,69	4,45	10,46	6,21
50% SR10 + 50%ST50 (E131)	1,63	4,42	6,54	5,49
100%ST50 (E121)	1,53	4,38	0,00	4,53
100%ST50 (E121 b)	1,53	4,19	0,00	0,00

Para finalizar e com o intuito de sistematizar os resultados obtidos ao longo do trabalho, listam-se de seguida as vantagens e desvantagens da colofónia de goma face à colofónia de *tall-oil*:

- A colofónia de goma é mais reativa, traduzindo-se num maior consumo de colofónia e numa velocidade mais rápida desse mesmo consumo;
- A colofónia de goma origina nas pré-tintas melhores propriedades de aderência, principalmente no programa *Example 1* (13 %) e no *Example 2* (6 %);
- O derivado fenólico de colofónia formado a partir de 100 % de colofónia de goma é mais caro 10,46 % e a pré-tinta obtida a partir deste é mais cara 6,21 %.

Capítulo 5 – Conclusões

5. CONCLUSÕES

A colofónia é uma matéria-prima largamente utilizada em diversos tipos de aplicações, tais como tintas de impressão e adesivos, sendo constituída essencialmente por ácidos resínicos do tipo abiético, pimárico, isopimárico e labdânico e quanto maior a sua concentração melhor é a sua qualidade.

Esta dissertação reporta o trabalho de estágio desenvolvido durante doze meses na *United Resins - Produção de Resinas S.A.*, uma unidade industrial de produção de derivados fenólicos de colofónia entre outros. A questão fundamental analisada recaiu na avaliação de: diferenças relevantes ao nível do uso de colofónia de goma vs. de colofónia de *tall-oil* para formular os derivados fenólicos de colofónia e, de igualmente, avaliar se este impacto é posteriormente observável ao nível das aplicações destes em tintas de impressão *off-set*. Esta é uma preocupação atual deste sector industrial, pois reflete a tendência de substituir a colofónia de goma por colofónia de *tall-oil* ao nível da matéria-prima.

A questão formulada acima foi respondida de uma forma sequencial. Assim, inicialmente provou-se que as colofónias têm propriedades físicas e constituições químicas que dependem largamente da espécie e da origem. Esta observação decorreu da análise de GC a várias colofónias e foi corroborada pela caracterização físico-química. Depois, formularam-se e produziram-se, à escala piloto, usando um ciclo de produção e amostragem similar ao da unidade industrial, três derivados fenólicos de colofónia que abarcavam as diferentes formulações de base:

- 100 % de colofónia de goma;
- 50 % de colofónia de goma e 50 % de colofónia de *tall-oil*;
- 100 % de colofónia de *tall-oil*.

Estes produtos foram então caracterizados em termos de composição química e física. Foi também analisada a dinâmica da reação de esterificação à custa da evolução da viscosidade e de outras propriedades. Esta análise revelou que a viscosidade aumenta ao longo da *batch* em resultado da reação de esterificação que promove a formação de polímeros de cada vez maior cadeia (peso molecular). Foi ainda analisada a evolução de distribuição de peso molecular da *batch*, via GPC. Esta evolução revelou a relação entre a distribuição de pesos moleculares, os seus momentos estatísticos (M_w e M_n) e a viscosidade. A análise de GPC permite perceber que, nos primeiros estágios da *batch*, há uma maior fração de colofónia que reage em derivados fenólicos de colofónia quando se usa colofónia de goma como matéria-prima. Esta constatação aponta para uma maior reatividade da colofónia de goma, face à de *tall-oil*, o que é um aspecto de inegável diferença entre elas e que pode ser valorizado economicamente.

Finalmente, foram estruturadas pré-tintas a partir das formulações de colofónias de *off-set* previamente obtidas. Estas pré-tintas estão dentro das especificações requeridas pelos clientes e, a sua análise, no que diz respeito a propriedades de aderência em regime de contacto no domínio da frequência (*tack* e *water pick-up*), revelou que os produtos têm diferenças

significativas. As pré-tintas obtidas a partir de colofónia de goma denotam vantagens significativas, que é outro aspecto passível de valorização económica. Embora, sejam necessários e aconselháveis mais ensaios para validar esta conclusão, os ensaios parecem apontar para, que ao nível da aderência, as colofónias de *tall-oil* tenham algum impacto negativo. Uma análise de custos, apenas tendo em conta o custo da matéria-prima, revelou que os derivados fenólicos de colofónia baseados em colofónia de goma seriam mais caros cerca de 10,46 % que os baseados em colofónia de *tall-oil*. Por conseguinte, as pré-tintas baseadas em colofónia de goma seriam mais caras cerca de 6,21 % que as baseadas em colofónia de *tall-oil*. No entanto, esta análise não entra em conta com a eventualidade de se terem maiores custos processuais ou da necessidade de efetuar alterações no processo e, apesar de apontar num sentido claro, não considera as vantagens de reatividade da colofónia de goma e das propriedades de aderência das pré-tintas obtidas a partir dela.

5.1. Sugestões de trabalho futuro

O trabalho levado a cabo neste âmbito destaca o papel do ácido desidroabiético, para derivados fenólicos de colofónia, com aplicação em sistema de impressão com tecnologia *off-set*.

Há no entanto, outros segmentos de impressão, onde as suas implicações possam ser determinadas, nomeadamente em Rotogravura, onde, ao invés de óleos minerais e vegetais se usam solventes orgânicos, aromáticos, nomeadamente xileno e tolueno, mas que desejavelmente se pretende encontrar uma solução baseada em alifáticos, por questões ambientais.

A presença destacada deste tipo de ácidos deve ser igualmente verificada em derivados onde a principal reação química é a ciclo adição *Diels Alder*.

Atendendo a que essa mesma reação não se verifica na presença do ácido desidroabiético, será pertinente mensurar o constrangimento em derivados deste tipo.

De salientar que estes derivados têm posição em diferentes campos de aplicação em formulações para um vasto número de adesivos termofusíveis e colas, muitas delas em estreito convívio com o nosso dia-a-dia.

Em toda a sua extensão de aplicações e química associada, penso ser de muito interesse estender esta abordagem dedicada ao ácido desidroabiético, igualmente a outros ácidos minoritários mas de extrema sensibilidade, no caso concreto, aos ácidos tipo labdânico, nomeadamente ao ácido mercúrico e comúrico.

Capítulo 6 – Bibliografía

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano. (2006). *Reologia*. Centro de Informática - EEL Sistemas, Brasil.
- Agrotec. (2015). *Resinagem em Portugal: Um Foco de Esperança*. Revista técnico-científica agrícola. Agrotec. Acedido em 10 de Agosto de 2015, em: <http://www.agrotec.pt/noticias/resinagem-em-portugal-um-foco-de-esperanca/>.
- Anastácio, D. e Carvalho, J. B. (2008). *Sector dos Resinosos em Portugal. Evolução e Análise*. Direcção Geral dos Recursos Florestais, Lisboa.
- Arieira, S., et al. (2006). *Avaliação do comportamento reológico de betume modificado com borracha de pneus usados*. Universidade do Minho, Lisboa.
- ASTM (2009). *Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine*. D 2979 - 01, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
- Brito, J. O., et al. (1980). *Qualidade do breu e terebintina de pinheiros tropicais*. IPEF, Vol. 21, pp. 55-63.
- Brito, J. O. (2002). *Goma-Resina de Pinus e Óleos Essenciais de Eucalipto: Destaques na Área de Produtos Florestais Não-Madeireiros*. IPEF, Instituto de pesquisas e estudos florestais. Piracicaba.
- Burgardt, V. C. (2012). *Estudo das interações físico-químicas entre caseinomacropéptido e carboximetilcelulose: efeito do pH e concentração*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Christian, G. D. (2004). *Analytical chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Washington, 6ª edição.
- Christie, W. W. (1993). *Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis*. Advances in Lipid Methodology – Two. The Oily Press, Invergowrie. pp. 69-111.
- Coppen, J. J. e Hone, G. A. (1995). *Gum naval stores: turpentine and rosin from pine resin*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Coppen, J. J. W. (1995). *Flavours and fragrances of plant origin*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Cruz, T. F. (2013). *Polimerização radicalar controlada de metacrilato de metilo e de estireno com sistemas de iniciação à base de complexos de cobalto (II)*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química do Técnico Lisboa. Lisboa.
- Fatnasari, I. S. (1993). *A study of the effect of water-pick up of UV curable offset ink on its curing time and its end use properties*. Tese de Mestrado, Rochester Institute of Technology. Rochester.

- Fazenda, J. M. R. (2005). *Tintas & Vernizes - Ciência e Tecnologia*. Edgard Blücher, São Paulo, 3ª edição.
- Figueiredo, A. C., et al. (2014). *Pinus Pinaster Aiton e Pinus Pinea L.* Silvicultura. Agrotec, pp. 14-18.
- Gaia. (2015). *Gaia Biorefiner Results. Screening the Environmental Sustainability of Bio-based Value Chains and Products*.
- GM Ceras. (2015). *Ficha de informações de segurança de produto químico*. Breu - Resina Colofônia ww/x.
- Howard, J. L. (2003). *U.S. Timber Production, Trade, Consumption, and Price Statistics 1965 to 2002*. United States Department of Agriculture, Washington.
- ICNF. (2014). *Resinagem*. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas. Acedido em 8 de Novembro de 2014, em: <http://www.icnf.pt/portal/agir/resource/doc/sab-ma/florest/resin-cartazes>.
- INE. (2015a). *Anuário Estatístico de Portugal*. Instituto Nacional de Estatística, Vol. II.
- INE. (2015b). *Preço médio da resina nacional à entrada da fábrica (€/ kg) por Localização geográfica (NUTS - 2013); Anual*. Instituto Nacional de Estatística. Acedido em 20 de Agosto de 2015, em: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0001152&contexto=bd&selTab=tab2.
- Izdebska, J. e Thomas, S. (2015). *Printing on Polymers - Fundamentals and Applications*. Elsevier, Oxford.
- Jasúrek, B., et al. (2010). *Study of Rheological Properties and Tack of Offset Printing Inks*. Science & Technology, pp. 18-23.
- Kappelmeier, C. P. A. (1959). *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials*. Interscience Publishers, New York.
- La Unión Resinera Española, S.A. (2012). *La colophane et son avenir dans le domaine du sudoe*. Atelier International de Diagnostique de L'Industrie des Résineux de Seconde Transformation, Bordeaux.
- Leach, R. H. (1988). *The Printing Ink Manual*. Van Nostrand Reinhold (International). Berkshire, 4ª edição.
- Lewinsohn, E., et al. (1993). *Simultaneous Analysis of Monoterpenes and Diterpenoids of Conifer Oleoresin*. Phytochemical Analysis, Vol. 4, Issue 5, pp. 220-225.

- Lopes, C. M. O. (2008). *Caracterização de resinas naturais e seus derivados por análise multivariada*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química da Universidade de Aveiro. Aveiro.
- Lopes, W. A. e Fascio, M. (2004). *Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho*. Química Nova, nº4, Vol. 27, pp. 670-673.
- Malkin, A. Ya. e Kulichikhin, S. G. (1996). *Rheokinetics*. WILEY-VCH, New York.
- Martini, D. S. (2005). *Polimerização de eteno em altas pressões e temperaturas utilizando catalisadores níquel-alfa-diimina*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Neto, S. C. (2014). *DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III)*. Brazilian Journal of Thermal Analysis, nº1-2, Vol. 3, pp. 26E - 29E.
- New Waterline AG. (2015). *Measurements with the LithoTack instrument from Novomatics*. Acedido em 5 de Agosto de 2015, em: http://www.new-waterline.ch/downloads/lithotack_e.pdf.
- Nogueira, J. M. (1995). *Crude Tall-Oil: Uma significativa Fonte em Ácidos Gordos*. Química. Vol. 57, pp. 13-21.
- Panda, H. 2013. *Handbook on Tall Oil Rosin Production, Processing and Utilization*. Asia Pacific Business Press Inc., India.
- PCA. (2004). *Method for Characterization of Gum Rosin by Capillary Gas Chromatography*. Pine Chemicals Association.
- Reolon, T. N. (2011). *Determinação da viscosidade do biopolímero produzido pelo fungo nativo Botryosphaeria rhodina MMPI*. Dissertação de Bacharelado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco.
- Rodrigues, K. C., et al. (2008). *Oleoresin yield of Pinus elliottii plantations in a subtropical climate: Effect of tree diameter, wound shape and concentration of active adjuvants in resin stimulating paste*. Industrial Crops and Products, Vol. 27, pp. 322-327.
- Rodrigues-Corrêa, K., Lima, J. e Fett-Neto, A. G. (2012). *Pine oleoresin: tapping green chemicals, biofuels, food protection, and carbon sequestration from multipurpose trees*. Food and Energy Security, Porto Alegre, pp. 81-93.
- Rosa, M. J. S. (2014). *Caracterização de amostras de resina por GC-MS, RMN e Análise Quimiométrica*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química da Universidade De Coimbra. Coimbra.
- Ruy, F. (2010). *Análise e pesquisa da variação de cor Gardner em colofónia líquida tropical*. Desafios da Educação Superior na Agenda do Novo Milénio. 8º Simposio de Ensino de Graduação.

- Sadhra, S., Gray, C. N. e Foulds, I. S. (1997). *High-performance liquid chromatography of unmodified rosin and its applications in contact dermatology*. Journal of chromatography B., Vol. 700, pp. 101-110.
- Sales, H. J. (2007). *Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do resíduo oleoso de madeira (Tall oil)*. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- Silva, S. A. (2008). *Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- Skoog, D. A., Holler, F. e Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks/Cole, Canadá, 6ªedition.
- Summit Pinechem. (2015). *Gum Rosin Export Data (2006-2015)*. Summit Pinechemm. Acedido em 11 de Agosto de 2015, em: <http://www.pinechem.net/images/gall/ChartGRO.GIF>.
- Talebnia, F, Nourmohammadian, F. e Bastani, S. (2014). *Development of novel fluorescent offset ink based on coumarin dyes: Synthesis and properties*. Progress in Organic Coatings, Vol. 77, pp. 1351-1359.
- UFPR. (2013). *Manual e fichas para prática de análises químicas quantitativas da madeira: Breu*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- UFPR. (2015). *Reologia*. Universidade Federal do Paraná, Paraná.
- United Resins. (2009). *Determinação automática do ponto de turvação*. Figueira da Foz.
- UPV. (2014). *Analisis y caracterizacion*. Universidad del País Vasco. Acedido em 2 de Dezembro de 2014, em: <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/00017124.htm>.
- Walter, J., Han, J. S. e Zinkel, D. F. (1989). *Fate of resin acids in Kraft pulping*. Refereed Technical Section. nº1, Vol. 99.
- Wiyono, B., Tachibana, S. e Tinambunan, D. (2006). *Chemical Composition of Indonesian Pinus merkusii Turpentine Oils, Gum Oleoresins and Rosins from Sumatra and Java*. Pakistan Journal of Biological Sciences, Vol. 9, pp. 7-14.
- Yang, X., et al. (2010). *Chemical composition and antioxidant activity of essential oil of pine cones of Pinus armandii from the Southwest region of China*. Journal of Medicinal Plants Research, Vol. 4, pp. 1668-1672.
- Zeynep, U., et al. (2014). *Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean Pinus brutia and Pinus pinea resin essential oils*. Chemical Journal of Natural Medicines, Vol. 12, pp. 901-910.

Zinkel, D. F. e Russell, J. (1989). *Naval Stores, Production, Chemistry, Utilization*. Pulp Chemicals Association, New York.

Capítulo 7 – Anexos

7. ANEXOS

Na Tabela 7-1 são mostrados os dados da curva de calibração necessários para a identificação dos picos dos ácidos resínicos na análise por GC.

Tabela 7-1 - Dados da curva de calibração.

Ácidos resínicos	tr (min)
Pimárico	24,21
Comúnico	24,46
Sandaracopimárico	25,04
Isopimárico	27,01
Palústrico e Levopimárico	27,29
Desidroabiético	28,90
Abiético	31,50
Neoabiético	34,60
Mercúsico	35,19

Na Tabela 7-2 são apresentados os métodos utilizados na análise *tack*, bem como, as características de cada um e as diferenças entre eles.

Tabela 7-2 - Programas utilizados na análise *tack*.

Programas	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Line Force (N/m)	Distribuição de velocidade do rolo (min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo do método (s)
Example 1	60	200	500	120	30,0	320
	20	600	500	120	30,0	
	60	600	500	40	30,0	
	60	600	500	40	30,0	
	60	600	500	40	30,0	
	60	600	500	40	30,0	
TKV	40	400	500	120	30,0	760
	180	500	500	120	30,0	
	180	1000	500	120	30,0	
	180	1500	500	120	30,0	
	180	2000	500	120	30,0	
TKT	40	600	400	120	30,0	580
	180	1000	400	120	30,0	
	360	1500	400	120	30,0	

Tendo como base o programa *Example 1*, constata-se que o programa *TKV* difere na velocidade de rotação dos rolos, pois no programa *Example 1* a velocidade é mantida constante. Por sua

vez, comparando o programa *TKV* com o programa *TKT*, verifica-se que a alteração mais significativa é no parâmetro do tempo do passo, uma vez que no programa *TKV*, a partir do segundo passo, o tempo é mantido constante, enquanto que, no programa *TKT*, este aumenta significativamente.

Na Tabela 7-3 é mostrado o programa utilizado para a análise *water pick-up*. Comparando com o programa *Example 1* utilizado para análise *tack*, conclui-se que a velocidade de rotação dos rolos no programa *Example 2* passa para o dobro e que, a partir do terceiro passo, este passa a ser controlado pelo ciclo de água, em vez de ser controlado pelo tempo, como ocorre no método *Example 1*.

Tabela 7-3 - Programa utilizado na análise *water pick-up*.

Métodos	Tempo (s)	Velocidade (rpm)	Line Force (N/m)	Distribuição de velocidade do rolo (min^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Água
Example 2	40	400	500	120	30,0	
	20	1200	500	60	30,0	
	0	1200	500	60	30,0	Paragem do ciclo a 10N/m, velocidade de dosagem de 4,0 mL/min
	0	1200	500	60	30,0	Paragem do ciclo a 10N/m, velocidade de dosagem de 4,0 mL/min
	0	1200	500	60	30,0	Paragem do ciclo a 10N/m, velocidade de dosagem de 4,0 mL/min
	0	1200	500	60	30,0	Paragem do ciclo a 10N/m, velocidade de dosagem de 4,0 mL/min
	0	1200	500	60	30,0	Paragem do ciclo a 10N/m, velocidade de dosagem de 4,0 mL/min